

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2004-204167**(43)Date of publication of application : **22.07.2004**

(51)Int.Cl.

**C08L 59/00****C08K 3/22****C08K 5/16****C08L101/00**(21)Application number : **2002-377590**(71)Applicant : **POLYPLASTICS CO**(22)Date of filing : **26.12.2002**(72)Inventor : **HARASHINA HATSUHIKO****(54) POLYACETAL RESIN COMPOSITION AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a colorable polyacetal resin composition with high flame retardancy.  
SOLUTION: This resin composition is constituted of the polyacetal resin, at least one flame-retardant selected from a (hypo)phosphite [a metal (hypo)phosphite, or the like] and a phosphide (a metal phosphide, or the like), and at least one flame-retardant auxiliary selected from an aromatic compound and a basic nitrogen-containing compound. The resin composition may further comprise another flame-retardant [for example, a phosphorus-containing compound such as red phosphorus, a (poly)phosphoric acid salt, an organic phosphonic acid, and an organic phosphinic acid, an inorganic flame-retardant, and the like], a drip-proofing agent, an antioxidant, a heat stabilizer, a filler, and the like.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

\* NOTICES \*

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[C laim(s)]

[C laim 1]

The polyacetal resin constituent whose flame retarder it is the resin constituent which consists of polyacetal resin, a flame retarder, and a fire-resistant assistant, and is at least one sort chosen from phosphite (degree) and a phosphide and whose fire-resistant assistant is at least one sort chosen from the aromatic compound and the basic nitrogen content compound.

[C laim 2]

The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose flame retarder is at least one sort chosen from the phosphorous acid (degree) metal salt and the Lynn-ized metal.

[C laim 3]

The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose flame retarder is at least one sort chosen from the phosphite (degree) of phosphorous acid (degree) alkali metal, phosphorous acid (degree) alkaline earth metal, and a periodic-table 3B group metal, the phosphorous acid (degree) of transition metals, and the Lynn-ized transition metals.

[C laim 4]

The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose flame retarder is at least one sort chosen from the salt and the Lynn-ized transition metals of hypophosphorous acid, and alkali metal, alkaline earth metal or transition metals.

[C laim 5]

The polyacetal resin constituent according to claim 1 with which the fire-resistant assistant consists of an aromatic compound and a basic nitrogen content compound.

[C laim 6]

The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose aromatic compound is the compound which has a reactant hydrocarbon ring to formaldehyde, or its derivative.

[C laim 7]

The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose aromatic compound is at least a kind of ring content resin chosen from phenol novolak resin, phenol aralkyl resin, aromatic series vinyl resin, phenol melamine novolak resin, aniline resin, aromatic series Nylon, polycarbonate resin, polyarylate resin, an aromatic series epoxy resin, and aromatic series polyether resin.

[C laim 8]

The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose basic nitrogen content compound is at least one sort chosen from a urea or its derivative, an amidine derivative, amino triazine or its derivative, a pyrimidine or its derivative, a hydrazine or its derivative, the amide system compound, and the urethane system compound.

[C laim 9]

The polyacetal resin constituent of a flame retarder according to claim 1 which is the 1 - 150 weight section to the polyacetal resin 100 weight section comparatively.

[C laim 10]

The polyacetal resin constituent of a fire-resistant assistant according to claim 1 or 6 which is the 1 - 600 weight section to the flame-retarder 100 weight section comparatively.

[C laim 11]

The polyacetal resin constituent according to claim 6 which are an aromatic compound 1 - the 300 weight sections, and the basic nitrogen content compound 0.5 - the 200 weight sections to the flame-retarder 100 weight section.

[C laim 12]

The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose total amount of a flame retarder and a fire-

resistant assistant is the 1 – 300 weight section to the polyacetal resin 100 weight section.

[Claim 13]

It is a resin constituent containing at least polyacetal resin, a hypophosphorous acid metal salt, and a kind of fire-resistant assistant chosen from the aromatic compound and the basic nitrogen content compound, and is the polyacetal resin constituent of a fire-resistant assistant which is the 1 – 800 weight section to the hypophosphorous acid metal salt 100 weight section comparatively.

[Claim 14]

The polyacetal resin constituent according to claim 13 with which a fire-resistant assistant consists of an aromatic compound and a basic nitrogen content compound, and contains an aromatic compound 5 – the 200 weight sections, and the basic nitrogen content compound 1 – the 150 weight sections to the hypophosphorous acid metal salt 5 – the 100 weight sections, and the hypophosphorous acid metal salt 100 weight section to the polyacetal resin 100 weight section.

[Claim 15]

Furthermore, the polyacetal resin constituent containing a kind of Lynn [ at least ] content compound chosen from red phosphorus, phosphate (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), organic phosphonate, and organic phosphinate, and/or an inorganic flame retardant according to claim 1.

[Claim 16]

Furthermore, the polyacetal resin constituent according to claim 1 which was chosen from the dripping inhibitor, the antioxidant, the thermostabilizer, and the bulking agent and which contains a kind at least.

[Claim 17]

How to mix polyacetal resin, a flame retarder, and a fire-resistant assistant, and to manufacture a polyacetal resin constituent according to claim 1.

[Claim 18]

The manufacture approach according to claim 17 that it is the approach of carrying out melting mixing of the masterbatch which consisted of a resinous principle and at least one sort of components chosen from the flame retarder according to claim 1 and the fire-resistant assistant, and the polyacetal resin, and manufacturing a polyacetal resin constituent, and said resinous principle is at least one sort chosen from polyacetal resin and ring content resin.

[Claim 19]

The Plastic solid formed with the polyacetal resin constituent according to claim 1.

[Claim 20]

The Plastic solid according to claim 19 whose Plastic solid is the electrical and electric equipment and electronic parts, a machine mechanism element, or autoparts.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-204167

(P2004-204167A)

(43) 公開日 平成16年7月22日(2004. 7. 22)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C08 L 59/00	C08 L 59/00	4 J 0 0 2
C08 K 3/22	C08 K 3/22	
C08 K 5/16	C08 K 5/16	
C08 L 101/00	C08 L 101/00	

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 49 頁)

(21) 出願番号	特願2002-377590 (P2002-377590)	(71) 出願人 390006323
(22) 出願日	平成14年12月26日 (2002. 12. 26)	(74) 代理人 100090686 ポリプラスチックス株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
		(72) 発明者 弁理士 畠田 充生
		(72) 発明者 原料 初彦 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラス チックス株式会社内
		Fターム (参考) 4J002 BC10X BG02X CB00W CC04X CC15X CC18X CD03X CE00X CG00X CH06X CLOOX DA058 DH006 DH036 EN037 EN057 EN107 EQ027 ET017 EU007 EU137 EW128 EW138 FD13X FD136 FD137 GL00 GN00

(54) 【発明の名称】 ポリアセタール樹脂組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高度に難燃性で、着色可能なポリアセタール樹脂組成物を得る。

【解決手段】 樹脂組成物を、ポリアセタール樹脂と、(次)亜リン酸塩((次)亜リン酸金属塩など)及びリン化合物(リン化金属など)から選択された少なくとも1種の難燃剤と、芳香族化合物及び塩基性窒素含有化合物から選択された少なくとも1種の難燃助剤とで構成する。前記樹脂組成物は、さらに、他の難燃剤(例えば、赤リン、(ポリ)リン酸塩、有機ホスホン酸、有機ホスフィン酸などのリン含有化合物、無機系難燃剤)、ドリップ防止剤、酸化防止剤、熱安定剤、充填剤などを含んでもよい。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリアセタール樹脂と、難燃剤と、難燃助剤とで構成されている樹脂組成物であって、難燃剤が、(次)亜リン酸塩及びリン化合物から選択された少なくとも1種であり、難燃助剤が、芳香族化合物及び塩基性窒素含有化合物から選択された少なくとも1種であるポリアセタール樹脂組成物。

## 【請求項 2】

難燃剤が、(次)亜リン酸金属塩及びリン化金属から選択された少なくとも1種である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

## 【請求項 3】

難燃剤が、(次)亜リン酸アルカリ金属、(次)亜リン酸アルカリ土類金属、周期表 3 B 族金属の(次)亜リン酸塩、遷移金属の(次)亜リン酸及びリン化遷移金属から選択された少なくとも1種である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

## 【請求項 4】

難燃剤が、次亜リン酸と、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は遷移金属との塩及びリン化遷移金属から選択された少なくとも1種である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

## 【請求項 5】

難燃助剤が、芳香族化合物及び塩基性窒素含有化合物で構成されている請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

## 【請求項 6】

芳香族化合物が、ホルムアルデヒドに対して反応性の炭化水素環を有する化合物又はその誘導体である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

## 【請求項 7】

芳香族化合物が、フェノールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂、芳香族ビニル樹脂、フェノールメラミンノボラック樹脂、アニリン樹脂、芳香族ナイロン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、芳香族エポキシ樹脂及び芳香族ポリエーテル樹脂から選択された少なくとも一種の芳香環含有樹脂である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

## 【請求項 8】

塩基性窒素含有化合物が、尿素又はその誘導体、アミジン誘導体、アミノトリアジン又はその誘導体、ピリミジン又はその誘導体、ヒドラジン又はその誘導体、アミド系化合物、及びウレタン系化合物から選択された少なくとも1種である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

## 【請求項 9】

難燃剤の割合が、ポリアセタール樹脂 100 重量部に対して 1～150 重量部である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

## 【請求項 10】

難燃助剤の割合が、難燃剤 100 重量部に対して 1～600 重量部である請求項 1 又は 6 記載のポリアセタール樹脂組成物。

## 【請求項 11】

難燃剤 100 重量部に対して、芳香族化合物 1～300 重量部、塩基性窒素含有化合物 0.5～200 重量部である請求項 6 記載のポリアセタール樹脂組成物。

## 【請求項 12】

難燃剤及び難燃助剤の総量が、ポリアセタール樹脂 100 重量部に対して 1～300 重量部である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

## 【請求項 13】

ポリアセタール樹脂と、次亜リン酸金属塩と、芳香族化合物及び塩基性窒素含有化合物から選択された少なくとも一種の難燃助剤とを含む樹脂組成物であって、難燃助剤の割合が、次亜リン酸金属塩 100 重量部に対して 1～800 重量部であるポリアセタール樹脂組

10

20

30

40

50

成物。

【請求項 14】

難燃助剤が芳香族化合物及び塩基性窒素含有化合物で構成され、ポリアセタール樹脂 100 重量部に対して次亜リン酸金属塩 5～100 重量部、次亜リン酸金属塩 100 重量部に対して、芳香族化合物 5～200 重量部及び塩基性窒素含有化合物 1～150 重量部を含む請求項 13 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 15】

さらに、赤リン、(ポリ)リン酸塩、有機ホスホン酸塩、及び有機ホスフィン酸塩から選択された少なくとも一種のリン含有化合物及び／又は無機系難燃剤を含む請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 16】

さらに、ドリップ防止剤、酸化防止剤、熱安定剤及び充填剤から選択された少なくとも一種を含む請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 17】

ポリアセタール樹脂、難燃剤、及び難燃助剤を混合して請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物を製造する方法。

【請求項 18】

樹脂成分と、請求項 1 記載の難燃剤及び難燃助剤から選択された少なくとも一種の成分とで構成されたマスターバッチと、ポリアセタール樹脂とを熔融混合してポリアセタール樹脂組成物を製造する方法であって、前記樹脂成分が、ポリアセタール樹脂及び芳香環含有樹脂から選択された少なくとも一種である請求項 17 記載の製造方法。

【請求項 19】

請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物で形成された成形体。

【請求項 20】

成形体が、電気・電子部品、機械機構部品又は自動車部品である請求項 19 記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、難燃性、着色可能で、成形加工性に優れたポリアセタール樹脂組成物及びその製造方法、並びに前記樹脂組成物で成形した成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリアセタール樹脂は、機械的性質、耐疲労性、耐摩擦・摩耗性、耐薬品性及び成形性に優れているため、自動車部品、電気・電子機器部品、その他の精密機械部品、建材・配管部材、生活・化粧用部品、医用部品などの分野において広く利用されている。しかし、用途の拡大、多様化に伴い、非着色性、難燃性など、その品質に対する要求はより高度化している。

【0003】

特開平 6-256621 号公報には、ポリオキシメチレン樹脂 100 重量部に対して次亜リン酸塩 0.00001～10 重量部を含有してなるポリオキシメチレン樹脂組成物が開示されている。この発明において、次亜リン酸塩（例えば、次亜リン酸ナトリウムなどのアルカリ金属塩、次亜リン酸カルシウムなどのアルカリ土類金属塩など）を添加することにより、色調安定性に優れたポリオキシメチレン樹脂組成物を製造できることが記載されている。しかし、この方法では、ポリアセタール樹脂に難燃性を十分に付与できない。

【0004】

また、ポリアセタール樹脂の難燃化について多くの提案がなされている。例えば、特開昭 48-43446 号公報には、オキシメチレン重合体に、Mn, Ba, Sr, Ca, Mg の硝酸塩を添加した難燃性組成物が開示されている。特公昭 55-35421 号公報には、ポリオキシメチレンに対して、メラミン、グアナミン、メラム、アメライド、アメリン

及びそれらの誘導体（メチロール、アルキル又はアリール誘導体）、ジシアンジアミド及びそのメチロール誘導体から選択された少なくとも一種のトリアジン難燃剤を添加した難燃性ポリオキシメチレン組成物が開示されている。この文献には、さらにホスファム、ホスファミド及びリンイミドから選択された少なくとも一種の難燃剤（リン酸源）を添加したポリオキシメチレン組成物も開示されている。特開昭54-85242号公報には、ポリアセタール樹脂と、シアヌール酸メラミンとを含む難燃性樹脂組成物が開示されている。米国特許第3,485,793号明細書には、ポリオキシメチレン樹脂と、アミン、アンモニウムホスフェートおよびアミジンホスフェートから選択された化合物5～30重量%と、必要によりトリアジン化合物からなるホルムアルデヒド捕捉剤1～20重量%とを含む難燃性組成物が開示されている。

10

#### 【0005】

特開平9-324105号公報には、ポリオキシメチレン樹脂と、ポリリン酸アンモニウム単独又はポリリン酸アンモニウム及びメラミン化合物からなる難燃剤とを含む組成物において、ポリリン酸アンモニウムの体積平均粒子径が30μm以下である樹脂組成物が開示されている。特公昭43-22671号公報には、オキシメチレン重合体と、リン酸アンモニウム、リン酸二アンモニウム及びそれらの混合物とを含む難燃化されたオキシメチレン重合体組成物が開示されている。

#### 【0006】

特開2001-72830号公報には、ポリアセタール樹脂と難燃剤とを含む樹脂組成物であって、前記難燃剤が、リン含有化合物と、このリン含有化合物と協働して難燃化を促進する芳香族化合物とで構成されているポリアセタール樹脂組成物が開示されている。W001/5888号公報には、ポリアセタール樹脂と、塩基性窒素含有化合物と、難燃剤とを含む樹脂組成物であって、前記難燃剤が、リン含有化合物と、このリン含有化合物と協働して難燃化を促進する芳香族化合物とで構成されているポリアセタール樹脂組成物が開示されている。これらの文献において、リン含有化合物としては、有機リン化合物（リン酸エステル、亜リン酸エステルなど）、無機リン化合物（赤リン、リン酸塩、亜リン酸塩など）などが例示されており、好ましいリン含有化合物には、脂肪族リン酸エステルや芳香族リン酸エステルなどのリン酸エステル、（ポリ）リン酸アンモニウムなどの（ポリ）リン酸塩、赤リンなどが例示されている。

20

#### 【0007】

しかし、これらの難燃性樹脂組成物では、赤リンを使用した場合には、ポリアセタール樹脂を高度に難燃化できるものの、赤リン特有の色を有する樹脂組成物となる。また、赤リン以外のリン含有化合物を使用した場合には、難燃性を高めるために多量の難燃剤を添加する必要がある。そのため、成形体の特性が低下する場合がある。

30

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、添加量が少量であってもポリアセタール樹脂に対して、高い難燃性を付与できる樹脂組成物及びその製造方法、ならびにその成形体を提供することにある。

#### 【0009】

本発明の他の目的は、樹脂の特性を低下させることなく着色可能なポリアセタール樹脂組成物及びその製造方法、ならびにその成形体を提供することにある。

40

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、特定のリン含有化合物で構成された難燃剤及び特定の難燃助剤とを組み合わせると、高い難燃性を有し、かつ着色可能なポリアセタール樹脂が得られることを見出し、本発明を完成した。

#### 【0011】

すなわち、本発明の樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂に、難燃剤と、難燃助剤とを含有したポリアセタール樹脂組成物であって、前記難燃剤が、（次）亜リン酸塩及びリン化合物

50



から選択された少なくとも1種で構成され、前記難燃助剤が、芳香族化合物及び塩基性窒素含有化合物から選択された少なくとも1種で構成されている。前記(次)亜リン酸塩は、(次)亜リン酸アルカリ金属、(次)亜リン酸アルカリ土類金属、周期表3B族金属の(次)亜リン酸塩、遷移金属の(次)亜リン酸塩などの(次)亜リン酸金属塩であってもよく、前記リン化合物は、リン化遷移金属などのリン化金属であってもよい。

#### 【0012】

前記芳香族化合物は、芳香族化合物が、ホルムアルデヒドに対して反応性の炭化水素環を有する化合物又はその誘導体(例えば、フェノールノボラック樹脂、フェノールアラキル樹脂、芳香族ビニル樹脂、フェノールメラミンノボラック樹脂、アニリン樹脂、芳香族ナイロン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、芳香族エポキシ樹脂、芳香族ポリエーテル樹脂など)などであってもよい。

#### 【0013】

また、前記塩基性窒素含有化合物は、尿素又はその誘導体、アミジン誘導体、アミノトリアジン又はその誘導体、ピリミジン又はその誘導体、ヒドラジン又はその誘導体、アミド系化合物、ウレタン系化合物などであってもよい。

#### 【0014】

前記樹脂組成物は、さらに、リン含有化合物(例えば、赤リン、(ポリ)リン酸塩、有機ホスホン酸塩、有機ホスフィン酸塩など)、無機系難燃剤(例えば、非リン系の無機系難燃剤など)、ドリップ防止剤、酸化防止剤、熱安定剤、充填剤などを含有してもよい。

#### 【0015】

本発明は、ポリアセタール樹脂、前記難燃剤、及び前記難燃助剤を混合してポリアセタール樹脂組成物を製造する方法、前記ポリアセタール樹脂組成物で形成された成形体も含む。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の特色は、特定の難燃剤と特定の難燃助剤とを組み合わせることにより、ポリアセタール樹脂を高度に難燃化できるのみならず、ポリアセタール樹脂を着色でき、さらに赤リンを併用した場合であっても相乗的な難燃効果により赤リンの使用量を低減できる点にある。

#### 【0017】

##### 〔ポリアセタール樹脂〕

ポリアセタール樹脂とは、オキシメチレン基( $-\text{CH}_2\text{O}-$ )を主たる構成単位とする高分子化合物であり、ポリアセタールホモポリマー又はポリオキシメチレン(例えば、米国デュポン社製、商品名「デルリン」、旭化成工業(株)製、商品名「テナック4010」など)、オキシメチレン単位とモノマー単位とを含有するポリアセタールコポリマー(例えば、ポリプラスチック(株)製、商品名「ジュラコン」など)が含まれる。コポリマーにおいて、モノマー単位には、炭素数2~6程度(好ましくは炭素数2~4程度)のオキシアルキレン単位(例えば、オキシエチレン基( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ )、オキシプロピレン基、オキシテトラメチレン基など)が含まれる。モノマー単位の含有量は、少量、例えば、ポリアセタール樹脂全体に対して、0.01~30モル%、好ましくは0.03~20モル%(例えば、0.05~18モル%)、さらに好ましくは0.1~15モル%程度の範囲から選択できる。

#### 【0018】

ポリアセタールコポリマーは、二成分で構成されたコポリマー、三成分で構成されたターポリマーなどであってもよい。ポリアセタールコポリマーは、ランダムコポリマーの他、ブロックコポリマー(例えば、特公平2-24307号公報、旭化成工業(株)製、商品名「テナックLA」「テナックLM」など)、グラフトコポリマーなどであってもよい。また、ポリアセタール樹脂は、線状のみならず分岐構造であってもよく、架橋構造を有してもよい。さらに、ポリアセタール樹脂の末端は、例えば、酢酸、プロピオン酸など

のカルボン酸又はそれらの無水物とのエステル化、イソシアネート化合物とのウレタン化、エーテル化などにより安定化してもよい。ポリアセタールの重合度、分岐度や架橋度も特に制限はなく、熔融成形可能であればよい。ポリアセタール樹脂の分子量は特に制限されず、例えば、重量平均分子量 5,000～500,000、好ましくは 10,000～400,000 程度である。

#### 【0019】

前記ポリアセタール樹脂は、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類、トリオキサン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、シクロヘキサンオキサイド、1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキサン、ジエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマールなどの環状エーテルや環状ホルマールを重合することにより製造できる。さらには、共重合成分として、アルキル又はアリールグリシジルエーテル（例えば、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ナフチルグリシジルエーテルなど）、アルキレン又はポリオキシアルキレングリコールジグリシジルエーテル（例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテルなど）、アルキル又はアリールグリシジルアルコール、環状エステル（例えば、 $\beta$ -プロピオラクトンなど）及びビニル化合物（例えば、スチレン、ビニルエーテルなど）を使用することもできる。

#### 【0020】

##### 〔難燃剤〕

本発明において、難燃剤としては（次）亜リン酸塩及びリン化合物から選択された少なくとも 1 種を使用できる。

#### 【0021】

（次）亜リン酸塩としては、（次）亜リン酸金属塩、（次）亜リン酸アンモニウム塩（亜リン酸アンモニウム、亜リン酸水素アンモニウム、次亜リン酸アンモニウム）、（次）亜リン酸アミン塩などが例示できる。これらの（次）亜リン酸塩は、単独で又は組み合わせて用いてもよい。

#### 【0022】

（次）亜リン酸金属塩としては、例えば、（次）亜リン酸アルカリ金属塩（例えば、亜リン酸水素リチウム、亜リン酸リチウム、次亜リン酸リチウム、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、亜リン酸水素カリウム、亜リン酸カリウム、次亜リン酸カリウム、亜リン酸水素ルビジウム、亜リン酸ルビジウム、亜リン酸水素セシウム、亜リン酸セシウム、次亜リン酸セシウムなど）、（次）亜リン酸アルカリ土類金属塩（例えば、亜リン酸水素ベリリウム、亜リン酸ベリリウム、次亜リン酸ベリリウム、亜リン酸水素マグネシウム、亜リン酸マグネシウム、次亜リン酸マグネシウム、亜リン酸水素カルシウム、亜リン酸カルシウム、次亜リン酸カルシウム、亜リン酸水素ストロンチウム、亜リン酸ストロンチウム、次亜リン酸ストロンチウム、亜リン酸水素バリウム、亜リン酸バリウム、次亜リン酸バリウムなど）、周期表 3 B 族金属の（次）亜リン酸塩（例えば、亜リン酸水素アルミニウム、亜リン酸アルミニウム、次亜リン酸アルミニウムなど）、周期表 4 B 族金属の（次）亜リン酸塩（例えば、亜リン酸錫、亜リン酸鉛、次亜リン酸鉛など）、周期表 6 B 族金属の（次）亜リン酸塩（例えば、次亜リン酸セリウム（I I）など）などの典型金属の（次）亜リン酸塩、周期表 6 A 族金属の（次）亜リン酸塩（例えば、亜リン酸クロム（I I）など）、周期表 7 A 族金属の（次）亜リン酸塩（例えば、亜リン酸マンガン（I I）、次亜リン酸マンガンなど）、周期表 8 族金属の（次）亜リン酸塩（例えば、亜リン酸鉄（I I）、亜リン酸鉄（I I I）、次亜リン酸鉄（I I）、次亜リン酸鉄（I I I）、亜リン酸コバルト（I I）、次亜リン酸コバルト、次亜リン酸ニッケルなど）、周期表 1 B 族金属の（次）亜リン酸塩（例えば、亜リン酸銅（I I）など）、周期表 2 B 族金属の（次）亜リン酸金属塩（例えば、亜リン酸亜鉛、次亜リン酸亜鉛など）などの遷移金属の（次）亜リン酸塩が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0023】

これらの（次）亜リン酸金属塩は、水和物（例えば、一水和物、二水和物など）であってもよい。

## 【0024】

（次）亜リン酸アミン塩としては、亜リン酸、亜リン酸水素又は次亜リン酸とアミンとの塩が例示でき、アミンとしては、アミノ基含有環状又は非環状化合物などが挙げられる。アミノ基含有環状化合物としては、アミノ基含有トリアジン類（メラミン、メラム、メレム、メロン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなどのアミノ基含有1, 3, 5-トリアジン類、3-アミノ-1, 2, 4-トリアジンなどのアミノ基含有1, 2, 4-トリアジン類など）、アミノ基含有トリアゾール類（2, 5-ジアミノ-1, 3, 4-トリアゾールなどのアミノ基含有1, 3, 4-トリアゾール類など）などが例示でき、アミノ基含有非環状化合物としては、グアニジン類〔グアニジン、グアニジン誘導体（ジシアンジアミド、グアニル尿素など）など〕などが例示できる。

## 【0025】

好ましい（次）亜リン酸塩は、次亜リン酸金属塩、特に、（次）亜リン酸アルカリ金属（次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウムなど）、（次）亜リン酸アルカリ土類金属（次亜リン酸カルシウム、次亜リン酸バリウムなど）、周期表3B族金属の（次）亜リン酸塩（次亜リン酸アルミニウムなど）、遷移金属の（次）亜リン酸塩（次亜リン酸亜鉛などの周期表2B族金属の（次）亜リン酸塩など）などの（次）亜リン酸金属塩である。

## 【0026】

リン化物としては、非金属リン化物（リン化ホウ素など）やリン化金属が例示できる。リン化物は単独で又は2種以上組みあわせて用いてもよい。

## 【0027】

リン化金属としては、リン化リチウム（一リン化三リチウムなど）、リン化ナトリウム（一リン化三ナトリウムなど）、リン化カリウム（一リン化三カリウムなど）などのリン化アルカリ金属；リン化ベリリウム（二リン化三ベリリウムなど）、リン化マグネシウム（二リン化三マグネシウムなど）、リン化カルシウム（二リン化三カルシウムなど）などのリン化アルカリ土類金属；リン化アルミニウム（一リン化一アルミニウムなど）などの周期表3B族金属のリン化物などのリン化典型金属、リン化チタン（一リン化一チタンなど）、リン化ジルコニウムなどの周期表4A族金属のリン化物；リン化バナジウム（一リン化一バナジウム、二リン化一バナジウムなど）、リン化タンタルなどの周期表5A族金属のリン化物；リン化クロム（一リン化一クロム、一リン化三クロムなど）、リン化モリブデン、リン化タングステンなどの周期表6A族金属のリン化物；リン化マンガン（一リン化一マンガン、一リン化二マンガン、二リン化一マンガン、二リン化三マンガン、三リン化一マンガンなど）、リン化レニウムなどの周期表7A族金属のリン化物；リン化鉄（一リン化一鉄、一リン化二鉄、一リン化三鉄、二リン化一鉄など）、リン化コバルト（一リン化一コバルト、一リン化二コバルト、三リン化一コバルトなど）、リン化ニッケル（一リン化二ニッケル、一リン化三ニッケル、二リン化一ニッケル、二リン化五ニッケル、三リン化一ニッケル、五リン化六ニッケルなど）、リン化ロジウム、リン化白金などの周期表8族金属のリン化物；リン化銅（一リン化三銅、二リン化一銅など）、リン化銀、リン化金（一リン化一金、二リン化三金など）などの周期表1B族金属のリン化物；リン化亜鉛（二リン化三亜鉛など）、リン化カドミウム（二リン化三カドミウムなど）などの周期表2B族金属のリン化物などのリン化遷移金属などが例示できる。

## 【0028】

好ましいリン化物は、リン化金属、特に、リン化鉄、リン化ニッケルなどの周期表8族金属のリン化物、リン化金などの周期表1B族金属のリン化物などのリン化遷移金属が挙げられる。

## 【0029】

なお、（次）亜リン酸塩、リン化物は、安定化又は性能向上のため、例えば、金属化合物、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂などにより被覆処理されていてもよく、エポキシ系化合物

10

20

30

40

50

、シラン系化合物、チタネート系化合物、クロム系化合物などの表面改質剤で処理されていてもよい。さらに、取扱いを改善する目的で、樹脂マスターバッチであってもよい。

#### 【0030】

##### 「難燃助剤」

難燃助剤としては、芳香族化合物及び塩基性窒素含有化合物から選択された少なくとも1種を用いることができ、この難燃助剤を前記難燃剤と併用することにより、ポリアセタール樹脂の難燃化を大きく促進又は向上できる。

#### 【0031】

##### 「芳香族化合物」

芳香族化合物は、前記難燃剤と協働して難燃化を促進又は向上できる化合物であれば特に制限されず、前記難燃剤との組み合わせによりポリアセタール系樹脂の炭化を促進し、樹脂を難燃化する。すなわち、芳香族化合物単独ではポリアセタール系樹脂の難燃化に殆ど又はさほど寄与しないものの、前記難燃剤と組み合わせることにより難燃化を大きく向上できるため、芳香族化合物は、炭化助剤として機能するようである。このような芳香族化合物は、難燃剤／芳香族化合物＝60／40～20／80（重量％）の混合物をポリアセタール樹脂100重量部に対して20～80重量部添加し、10秒間接炎して燃焼性を調べたとき、炎を離してから20秒以内、好ましくは10秒以内に消炎するか否かにより実験的に選択することができる。

#### 【0032】

このような観点から、酸化防止剤、光安定剤及び耐候（光）安定剤などの一般的な添加剤は、芳香族化合物の範疇に属さない。すなわち、芳香族化合物は、通常、立体障害性基（例えば、*t*-ブチル基などのバルキーな第三級アルキル基）を有しておらず酸化防止能がないか又は小さく、紫外線領域のエネルギーを吸収して樹脂の劣化を防止する能力がないか又は小さい。

#### 【0033】

代表的な芳香族化合物は、通常、ホルムアルデヒドに対して反応性の炭化水素環を有する化合物（例えば、フェノール性ヒドロキシル基及びアミノ基から選択された少なくとも一種を有する芳香族化合物）又はその誘導体である。

#### 【0034】

さらに、芳香族化合物は、通常、室温（15～30℃程度）で非揮発性であるとともに、成形加工温度よりも高い沸点を有するのが好ましい。また、芳香族化合物は、通常、室温で固体又は粘性である。芳香族化合物の分子量は特に制限されず、低分子量ないし高分子量のいずれであってもよく、芳香族化合物は、オリゴマーないし樹脂の領域の化合物も包含する。低分子量と高分子量とを区別するための指標は特になく、例えば、分子量250以上の化合物を高分子量の芳香族化合物とすることもできる。

#### 【0035】

##### 「低分子量の芳香族化合物」

低分子量の芳香族化合物には、難燃剤との組合せにより高い難燃性が発現する種々の化合物が含まれる。芳香族化合物は、通常、ヒドロキシル基、アミノ基などの電子供与性基を有していてもよい。ヒドロキシル基含有化合物としては、例えば、高沸点フェノール類（融点50℃以上（例えば、60～230℃程度）及び沸点200℃以上（例えば、210～350℃）の化合物、例えば、キシレノール、フェニルフェノール、クミルフェノール、ナフトール、ビナフトール類などの一価フェノール類、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、2,6-ジヒドロキシナフタレンなどの二価フェノール類、ピロガロール、フロログルシンなどの三価フェノール類、フェノールリグニンなど）；ビスフェノール類（例えば、4,4'-ビフェノール、3,3'-ジフェニル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）フェニルメタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）ナフチルメタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）（4-イソプロピルフェニル）メタン、ビス（3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）メタン、1,1'-ビス

10

20

30

40

50

(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1-ナフチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1-フェニル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2-メチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1-エチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、4-メチル-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノナン、1, 10-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンなどのジヒドロキシジアリールアルカン類；1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロデカン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンなどのジヒドロキシジアリールシクロアルカン類；1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニルイソプロピル)ベンゼンなどのジヒドロキシアリールアルキルベンゼン類；ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどのジヒドロキシジアリールスルホン類；ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エーテルなどのジヒドロキシジアリールエーテル類；4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのジヒドロキシジアリールケトン類；ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィドなどのジヒドロキシジアリールスルフィド類；ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシドなどのジヒドロキシジアリールスルホキシド類；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルなどのジヒドロキシジフェニル類；9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンなどのジヒドロキシジアリールフルオレン類；ポリフェノール類〔例えば、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシフェニルエーテル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシフェニルエーテル、2, 4, 4'-トリヒドロキシジフェニル-2-プロパン、2, 2'-ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルメタン、2, 4, 4'-トリヒドロキシジフェニルメタン、1-〔 $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4'-ジヒドロキシフェニル)エチル〕-3-〔 $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -ビス(4''-ヒドロキシフェニル)エチル〕ベンゼン、1-〔 $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4'-ジヒドロキシフェニル)エチル〕-4-〔 $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -ビス(4''-ヒドロキシフェニル)エチル〕ベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-2-ヘプテン、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-2-ヘプタン、1, 3, 5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス〔4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル〕プロパン、2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-イソプロピルベンジル)-4-イソプロピルフェノール、ビス〔2-ヒドロキシ-3-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-5-メチルフェニル〕メタン、

10

20

30

40

50

ビス〔2-ヒドロキシ-3-(2'-ヒドロキシ-5'-イソプロピルベンジル)-5-メチルフェニル〕メタン、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2', 4', 7-トリヒドロキシフラバン、2, 4, 4'-トリメチル-2', 4', 7-トリヒドロキシフラバン、1, 3-ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニルイソプロピル)ベンゼン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)-アミル-s-トリアジン、トリス(4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、カリックスアレン(フェノール類とアルデヒド類より生成する環状オリゴマー)など;これらの誘導体「例えば、金属塩(アルカリ金属、アルカリ土類金属、周期表1B、2B、3B、4B、8属金属との塩)、有機酸とのエステル(アセテート誘導体など)、エポキシ化合物とのエーテル(グリシジルエーテル誘導体など)、ヒドロキシル基含有化合物とC<sub>2</sub>-  
4アルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなど)との付加体(ビスフェノールA、2, 6-ジヒドロキシナフタレンなどのエチレンオキサイド付加体)」などが例示できる。

#### 【0036】

アミノ基及びヒドロキシル基含有化合物としては、例えば、アミノフェノール類(2-アミノフェノール、N, N-ジメチルアミノメチルフェノール、アミノナフトール、4, 4'-ジアミノ-2''-ヒドロキシトリフェニルメタン、ベンゾオキサジンなど)、ヒドロキシフェニルトリアジン類〔N-(p-ヒドロキシベンジル)メラミン、ヒドロキシフェニルトリアジン(例えば、DE 2 2 1 9 0 1 2号公報に記載の化合物など)、ヒドロキシフェニル-ウレイド-トリアジン(例えば、特開昭50-65553号公報に記載の化合物など)、2, 4-ジアミノ-6-(p-ヒドロキシフェニルエチル)-1, 3, 5-トリアジンなど〕などが例示できる。

#### 【0037】

アミノ基含有化合物としては、例えば、アリール化合物(1, 4-ナフタレンジアミンなど)、ビスアリール化合物〔4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニル(ビフェニレンジアミン)、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメトキシビフェニル、ビス(4-アミノフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-エチルフェニル)メタン、ビス(3-クロロ-4-アミノフェニル)メタン、ビス(4-アミノフェニル)エーテル、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェニル)ケトン、4, 4'-ジアミノベンズアニリドなど〕、トリアリール化合物〔ロイコアニリンなど〕などが例示できる。特に、ジアミノ基含有化合物については、成書「高分子データハンドブッカー基礎編-p.247-257(1986)、(株)培風館発行」を参照できる。

#### 【0038】

また、o-置換化合物(例えば、ジフェニルエーテル、ジフェノキシベンゼン、或いはそれらの化合物とアルデヒド類との縮合反応生成物など)やN-置換化合物〔例えば、ジフェニルアミン、ジナフチルアミン、N, N'-ジフェニルベンジジン、4, 4'-ジ(α, α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミンなど〕なども例示できる。

#### 【0039】

〔高分子量の芳香族化合物又は芳香環含有樹脂〕

高分子量の芳香族化合物は、通常、芳香環を含んでおり、オリゴマー又は樹脂状である場合が多い。そのため、高分子量の芳香族化合物を単に芳香環含有樹脂という場合がある。

#### 【0040】

このような芳香環含有樹脂は、通常、芳香環として、繰り返し単位中にアリール環(例えば、ベンゼン環、ナフタレン環)又はビスアリール単位(例えば、ビスフェノール単位)を含んでいる。

#### 【0041】

芳香環含有樹脂としては、例えば、(a)ヒドロキシル基及び/又はアミノ基含有芳香族環を有する樹脂、(b)芳香族ナイロン樹脂、(c)ポリカーボネート樹脂、(d)ポリ

10

20

30

40

50

アリレート樹脂、(e) 芳香族エポキシ樹脂、(f) 芳香族ポリエーテル樹脂などが例示できる。これらの樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0042】

(a) ヒドロキシル基及び／又はアミノ基含有芳香族環を有する樹脂

この樹脂において、前記ヒドロキシル基及び／又はアミノ基を有する芳香族環は樹脂の主鎖及び／又は側鎖に有していればよい。芳香族環を主鎖に有する樹脂としては、例えば、ノボラック樹脂、アラルキル樹脂、アニリン樹脂、低分子量のフェノール類やアニリン類（例えば、フェノール及びアニリンを含む前記低分子量の芳香族化合物）の酸化重合体（例えば、高分子加工、47巻、11号、p489-494（1998）及びそこに記載されている論文で報告されているペルオキシダーゼを酵素触媒として得られる樹脂など）、変性フェノール樹脂（例えば、テルペンフェノール樹脂（例えば、特開平7-292214号公報に記載の樹脂、ヤスハラケミカル（株）製、商品名「YSポリスターシリーズ」「マイティーシリーズ」、荒川化学工業（株）製、商品名「タマノル」など）、ロジン変性フェノール樹脂（多価アルコールとの反応生成物も含む）、不飽和炭化水素化合物変性フェノール樹脂（例えば、ジシクロペンタジエン-フェノール重合体（例えば、特開昭61-291616号公報、特開昭62-201922号公報、特開平6-49181号公報記載のフェノール樹脂など）、シクロペンタジエン-フェノール重合体（日本石油化学（株）製、商品名「DPP-600M」など）、液状ポリブタジエン-フェノール重合体（日本石油化学（株）製、商品名「PP700-300」など）など）が例示でき、芳香族環を側鎖に有する樹脂としては、芳香族ビニル樹脂が例示できる。

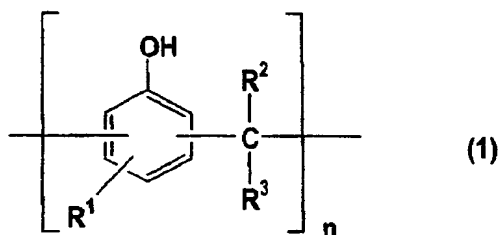
【0043】

(ノボラック樹脂)

ノボラック樹脂は、下記式(1)で表される繰り返し単位を有している。

【0044】

【化1】



【0045】

(式中、R¹は水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、R²及びR³は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、nは1以上の整数を示す)

アルキル基としては、メチル、エチル、ブチル、t-ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシルなどのC<sub>1-20</sub>アルキル基、好ましくはC<sub>1-12</sub>アルキル基が挙げられる。アリール基としては、フェニル、ナフチルなどのC<sub>6-20</sub>アリール基、置換アリール基（メチルフェニル基、エチルフェニル基など）が挙げられる。

【0046】

ノボラック樹脂（特に、ランダムノボラック樹脂）は、一般に、フェノール類と、アルデヒド類との反応により得られる。フェノール類としては、例えば、フェノール、p-又はm-クレゾール、3,5-キシレノール、アルキルフェノール（例えば、t-ブチルフェノール、p-オクチルフェノール、ノニルフェノールなどのC<sub>1-20</sub>アルキルフェノール）、アリールフェノール（例えば、フェニルフェノール、ベンジルフェノール、クミルフェノール）などが挙げられる。これらのフェノール類は、1種で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

【0047】

アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアル

デヒドなどの脂肪族アルデヒド、フェニルアセトアルデヒドなどの芳香族アルデヒドなどが挙げられる。好ましいアルデヒド類としては、ホルムアルデヒドなどが挙げられる。また、トリオキサン、パラホルムアルデヒドなどのホルムアルデヒドの縮合体も使用できる。フェノール類とアルデヒド類との割合は、前者／後者＝1／0.5～1／1（モル比）程度である。

#### 【0048】

フェノール類と、アルデヒド類との縮合反応は、通常、酸触媒の存在下で行われる。酸触媒としては、例えば、無機触媒（例えば、塩酸、硫酸、リン酸など）、有機触媒（p-トルエンスルホン酸、シュウ酸、乳酸など）などが挙げられる。

#### 【0049】

前述のノボラック樹脂としては、オルソ／パラ比が1以上のハイオルソノボラック樹脂も使用できる。ノボラック樹脂のメチレン結合の仕方としては、各々の芳香族環の水酸基に対して、(i)オルソ位同士で結合している場合、(ii)オルソ位とパラ位で結合している場合、(iii)パラ位同士で結合している場合がある。

#### 【0050】

オルソ／パラ比とは、パラ位同士で結合しているメチレン結合数を $M_p$ 、オルソ位とパラ位で結合しているメチレン結合数を $M_{op}$ 、オルソ位同士結合しているメチレン結合数を $M_o$ とすると、下記式で表される。

#### 【0051】

オルソ／パラ比＝ $[M_o + (1/2) M_{op}] / [M_p + (1/2) M_{op}]$

具体的には、例えば、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル測定から得られたメチレン結合数から、上式よりオルソ／パラ比が算出できる。

#### 【0052】

特に、本発明のノボラック樹脂としては、オルソ／パラ比が、1以上、例えば、1～20（特に1～15）程度であるノボラック樹脂、すなわち、いわゆるハイオルソノボラック樹脂が好ましく用いられる。

#### 【0053】

オルソ／パラ比が1以上のノボラック樹脂は、例えば、(1)金属塩、金属酸化物、金属水酸化物およびアミン化合物から選択された少なくとも1種の触媒の存在下、あるいは更に付加縮合反応の後、酸触媒を添加して、フェノール類とアルデヒド類とを反応させる方法〔例えば、特開昭55-90523号公報、特開昭57-51714号公報、特開昭59-80418号公報、特開昭62-230815公報、米国特許第4113700号明細書など〕、(2)非極性溶媒（例えば、キシレン、トルエン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素など）中、加圧下で、フェノール類とアルデヒド類とを反応させる方法〔例えば、特開平6-345837号公報、Makromol. Chem. 182, 2973 (1981)など〕、(3)無触媒で、製造方法と条件とを厳密に制御して、フェノール類とアルデヒド類とを反応させる方法〔例えば、特開平10-195158号公報、特開平10-204139号公報など〕、(4)フェノールのマグネシウムブロミドやマグネシウムメチラートなどの金属フェノレート類とアルデヒド類とを、上述の非極性溶媒中で反応させる方法〔例えば、米国特許第4097463号明細書、Macromolecules, 17, 19 (1984)など〕などにより合成できる。フェノール類とアルデヒド類との割合は、前者／後者＝1／0.3～1／1（モル比）程度である。

#### 【0054】

金属塩触媒としては、例えば、有機酸（例えば、酢酸、ナフテン酸、シュウ酸などの脂肪族カルボン酸、メタンスルホン酸などのスルホン酸など）の多価金属塩（例えば、Zn, Mg, Mn, Cd, Ca, Co, Pb, Cu, Ni, Alなどの塩）が挙げられる。金属酸化物および金属水酸化物としては、例えば、多価金属酸化物、多価金属水酸化物（例えば、Zn, Mg, Mn, Cd, Ca, Co, Pb, Cu, Ni, Alなどの酸化物、水酸化物など）などが挙げられる。アミン化合物としては、例えば、脂肪族アミン（例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミンなど）が挙げられる。これらの触媒は、単独で又は2種

10

20

30

40

50



以上混合して使用できる。

【0055】

ハイオルソノボラック樹脂は、金属塩、金属酸化物、金属水酸化物などの前記触媒が残留していても使用することができるが、水洗などの処理により残留触媒の量を低減させることが望ましい。また、前述の(3)の方法で得られるハイオルソノボラック樹脂は、触媒を使用しないため、触媒除去が不要であり、好ましいハイオルソノボラック樹脂である。

【0056】

なお、前述のフェノール類と、ジオキシベンゼン類、ナフトール類、ビスフェノール類（例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールSなどの前記例示のビスフェノール類など）、アルキルベンゼン類（例えば、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレンなど）、アニリン類、フルフラール類、尿素類（例えば、尿素、メラミン類、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなど）、テルペン類、カシューナット類、ロジン類などの共縮合成分との共縮合体も使用できる。このような共縮合フェノール樹脂には、例えば、酸及び／又はアルカリ触媒下で調製したフェノール・メラミン・ホルムアルデヒド縮合体、フェノール・グアナミン・ホルムアルデヒド縮合体、フェノール・ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド縮合体、特にフェノールメラミンノボラック樹脂などが含まれる。

【0057】

また、ノボラック樹脂（ランダムノボラック樹脂及びハイオルソノボラック樹脂）のフェノール性水酸基の一部又は全部が、リン化合物（例えば、リン酸、亜リン酸、リン酸エステル、亜リン酸エステル、リン酸塩化物、亜リン酸塩化物などのリン酸化合物や亜リン酸化合物など）、およびホウ素化合物（例えば、ホウ酸、ホウ酸エステル、ホウ酸塩化物などのホウ酸化合物など）から選択された少なくとも1種を用いて変性された変性ノボラック樹脂（例えば、リン酸変性ノボラック樹脂、ホウ酸変性ノボラック樹脂など）も使用できる。ノボラック樹脂の水酸基は、通常、リン酸エステル又はホウ酸エステルとして変性されている。

【0058】

さらに、ノボラック樹脂（ランダムノボラック樹脂及びハイオルソノボラック樹脂）のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部が、金属イオン、シリル基もしくは有機基（アルキル基、グリシジル基、アルカノイル基、ベンゾイル基などのアシル基など）で変性（又は置換）された変性ノボラック樹脂も使用できる。

【0059】

好ましいノボラック樹脂としては、フェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂、アルキルフェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂（例えば、*t*-ブチルフェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂、*p*-オクチルフェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂）、これらの共縮合体及びこれらの混合物、並びに前記共縮合フェノール樹脂などが挙げられる。

【0060】

特に、1～2核体が低減されたフェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂（住友デュレズ（株）製 商品名：「スミライトレジン PR-53647」、「スミライトレジン PR-NMD-100シリーズ」、「スミライトレジン PR-NMD-200シリーズ」；特開平11-246643号公報、特開2000-226423号公報、特開2000-273132号公報及び特開2001-172348号公報に記載のノボラック樹脂など）が好ましく用いられる。

【0061】

ノボラック樹脂（ランダムノボラック樹脂及びハイオルソノボラック樹脂）の数平均分子量は、特に制限されず、例えば、300～5×10<sup>4</sup>、好ましくは300～1×10<sup>4</sup>、さらに好ましくは300～8000（特に、300～5000）程度の範囲から選択できる。

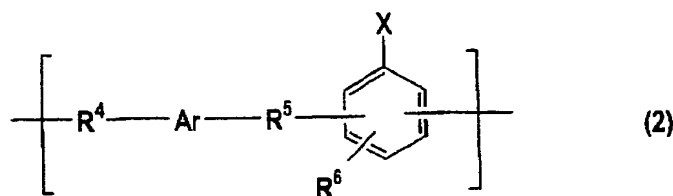
【0062】

（アラルキル樹脂）

本発明に使用されるアラルキル樹脂は、下記式（２）で表される構造単位を有している。

【００６３】

【化２】



10

【００６４】

（式中、Arは芳香族基を示し、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は同一又は異なってアルキレン基を示し、R<sup>6</sup>は水素原子又はアルキル基を示す。Xはヒドロキシル基、アミノ基、又はN-置換アミノ基を示す）

芳香族基としては、炭素数6～20の芳香族基、例えば、フェニレン基（o-、m-、p-フェニレン基）、ナフチレン基など、好ましくはフェニレン基（特に、p-フェニレン基）が挙げられ、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基などのC<sub>1-4</sub>アルキレン基、好ましくはC<sub>1-2</sub>アルキレン基が挙げられる。アルキル基としては、メチル、エチル、ブチル、t-ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシルなどのC<sub>1-20</sub>アルキル基、好ましくはC<sub>1-4</sub>アルキル基が挙げられる。Xで示されるN-置換アミノ基には、モノ又はジC<sub>1-4</sub>アルキルアミノ基、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基が含まれる。

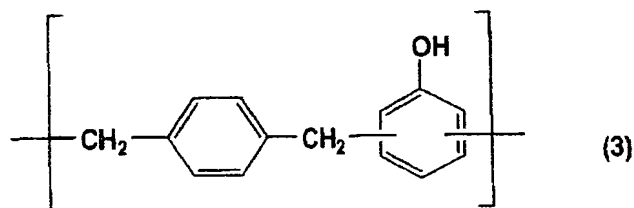
20

【００６５】

アラルキル樹脂としては、Xがアミノ基であるアニリンアラルキル樹脂であってもよいが、ヒドロキシル基であるフェノールアラルキル樹脂を用いる場合が多い。好ましいフェノールアラルキル樹脂には、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>がメチレン基、Arがフェニレン基、R<sup>6</sup>が水素原子であり、下記式（３）で表されるp-キシレン置換フェノールを繰り返し単位として有する樹脂が含まれる。

【００６６】

【化３】



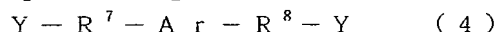
30

【００６７】

アラルキル樹脂は、一般に、下記式（４）で表される化合物とフェノール類又はアニリン類との反応により得ることができる。フェノール類を用いるとフェノールアラルキル樹脂が、アニリン類を用いるとアニリンアラルキル樹脂を得ることができる。

40

【００６８】



（式中、Yはアルコキシ基、アシルオキシ基、ヒドロキシル基又はハロゲン原子を示す。Ar、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は前記に同じ）

式（４）において、Yで示されるアルコキシ基には、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのC<sub>1-4</sub>アルコキシ基が含まれる。アシルオキシ基にはアセトキシ基などの炭素数が2～5程度のアシルオキシ基が含まれる。また、ハロゲン原子には、塩素、臭素、ヨウ素などが含まれる。

50

## 【0069】

上記式(4)で表される化合物としては、例えば、キシリレングリコール $C_{1-4}$ アルキルエーテル(p-キシリレングリコールジメチルエーテル、p-キシリレングリコールジエチルエーテルなど)などのアラルキルエーテル類、p-キシリレン- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジクロライド、p-キシリレン- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジプロマイドなどのアラルキルハライド類が挙げられる。

## 【0070】

フェノール類としては、例えば、フェノール、アルキルフェノール(例えば、クレゾール、キシレノール、t-ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノールなどの $C_{1-20}$ アルキルフェノール)が挙げられる。これらフェノール類は、1種で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

10

## 【0071】

アニリン類としては、例えば、アニリン、アルキルアニリン(例えば、トルイジン、キシリジン、オクチルアニリン、ノニルアニリンなどの $C_{1-20}$ アルキルアニリン)、及びN-アルキルアニリン(例えば、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリンなどのN- $C_{1-4}$ アルキルアニリン)が挙げられる。これらアニリン類は、1種で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

## 【0072】

上記式(7)の化合物と、フェノール類又はアニリン類との割合は、例えば、前者/後者=1/1~1/3(モル比)程度、好ましくは1/1~1/2.5(モル比)程度である。

20

## 【0073】

式(4)の化合物とフェノール類又はアニリン類との反応は、触媒の存在下で行ってもよく、触媒の非存在下で行ってもよい。例えば、式(4)の化合物としてアラルキルエーテル類を用いた場合、触媒の存在下で反応でき、アラルキルハライド類を用いた場合、触媒の非存在下で反応できる。

## 【0074】

触媒としては、例えば、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、塩化スズ、塩化アルミニウムなどのフリーデルクラフツ触媒が挙げられる。

## 【0075】

また、前記反応は溶媒の存在下、又は非存在下で行うことができる。反応温度は、例えば、50~250℃程度、好ましくは100~230℃程度である。なお、反応体としてアラルキルハライド類を用いた場合、反応温度は上記温度より低くてもよく、例えば、50~150℃程度、特に70~130℃程度であってもよい。

30

## 【0076】

なお、前記反応において、フェノール類及び/又はアニリン類に加えて、アルデヒド類(例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどの脂肪族アルデヒド；ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒドなどの芳香族アルデヒドなど)、オキシ安息香酸類(例えば、p-オキシ安息香酸；p-オキシ安息香酸メチル、p-オキシ安息香酸エチルなどのp-オキシ安息香酸アルキルエステルなど)、オキシベンゼン類(ジオキシベンゼン、トリオキシベンゼンなど)、ナフトール類(例えば、1-ナフトール、2-ナフトール、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、ヒドロキシナフトエ酸、ヒドロキシナフトエ酸アルキルエステルなど)、ビスフェノール類(例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールSなどの前記例示のビスフェノール類など)、アルキルベンゼン類(例えば、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレンなど)、アニリン類、フルフラール類、尿素類(例えば、尿素、メラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなど)、メラミン類などの共縮合成分などを併用してもよい。

40

## 【0077】

また、アラルキル樹脂としては、Xで示されるヒドロキシル基又はアミノ基の少なくとも

50

一部が、リン化合物（例えば、リン酸、亜リン酸、有機ホスホン酸、有機ホスフィン酸などのリン系の酸、及びこれらの無水物、ハロゲン化物、塩、又はエステルなど）、及びホウ素化合物（例えば、ホウ酸、有機ボロン酸、有機ボリン酸などのホウ酸類、及びこれらの無水物、ハロゲン化物、塩、又はエステルなど）から選択された少なくとも1種を用いて変性された変性アラルキル樹脂（例えば、リン酸変性フェノールアラルキル樹脂、リン酸変性アニリンアラルキル樹脂、ホウ酸変性フェノールアラルキル樹脂、ホウ酸変性アニリンアラルキル樹脂など）も使用できる。アラルキル樹脂のヒドロキシル基は、通常、リン酸エステル又はホウ酸エステルとして、アミノ基は、通常、リン酸アミド又はホウ酸アミドとして変性されている。

【0078】

さらに、アラルキル樹脂としては、Xで示されるヒドロキシル基の水素原子の一部又は全部が、金属イオン、シリル基もしくは有機基（例えば、アルキル基、アルカノイル基、ベンゾイル基などのアシル基など）で変性された変性フェノールアラルキル樹脂も使用できる。

【0079】

このようにして得られたアラルキル樹脂の軟化点は、例えば、40～160℃程度、好ましくは50～150℃程度、さらに好ましくは55～140℃程度である。

【0080】

なお、アラルキル樹脂として、特開2000-351822号公報に記載のアラルキル樹脂も使用できる。

【0081】

また、アラルキル樹脂は必要に応じて硬化又は変性してもよい。硬化又は変性は、通常、ポリアミン（ヘキサメチレンテトラミンなど）によるメチレン架橋、エポキシ化合物（多環エポキシドなど）によるエポキシ架橋などの慣用の方法により行うことができる。

【0082】

さらに、アラルキル樹脂は、必要に応じてエラストマー変性されていてもよい。エラストマー変性は、合成ゴム、ポリオレフィン（ポリイソブチレン、ポリエチレンなど）などのエラストマーにより化学的に行うことができる。

【0083】

アラルキル樹脂のうち、フェノールアラルキル樹脂は、商品名「ミレックス」（三井化学（株）製）、「Xylok」（Albright & Wilson（株）製）または「スミライトレジンPR54443」（住友デュレズ（株）製）として入手できる。また、アニリンアラルキル樹脂は商品名「アニリックス」（三井化学（株）製）として入手できる。

【0084】

（アニリン樹脂）

アニリン樹脂は、一般に、アニリン類とアルデヒド類との反応により得られる。

【0085】

アニリン類としては、例えば、アニリン、ナフチルアミン、アルキルアニリン（例えば、トルイジン、キシリジン、オクチルアニリン、ノニルアニリンなどのC<sub>1-20</sub>アルキルアニリン）、N-アルキルアニリン（例えば、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリンなどのN-C<sub>1-4</sub>アルキルアニリン）、ビスアニリン（例えば、ベンジジン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなどの前記例示のビスアニリン類など）が挙げられる。これらのアニリン類は、一種で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。

【0086】

アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどの脂肪族アルデヒド、フェニルアセトアルデヒドなどの芳香族アルデヒドなどが挙げられる。好ましいアルデヒド類としては、ホルムアルデヒドなどが挙げられる。また、トリオキサンやパラホルムアルデヒドなどのホルムアルデヒドの縮合体も使用できる。アニリン類とアルデヒド類との割合は、前者/後者=1/0.5～1/1.5（モル比）程度である。

10

20

30

40

50

## 【0087】

アニリン類とアルデヒド類との縮合反応は、通常、酸触媒の存在下又は中性で行われる。酸触媒としては、例えば、無機触媒（例えば、塩酸、硫酸、リン酸など）、有機触媒（p-トルエンスルホン酸、シュウ酸など）などが挙げられる。

## 【0088】

なお、前述のアニリン類と、ジオキシベンゼン類、フェノール類（例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、アルキルフェノール、アリールフェノールなど）、ナフトール類、ビスフェノール類（例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールSなどの前記例示のビスフェノール類など）、アルキルベンゼン類（例えば、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレンなど）、フルフラール類、尿素類（例えば、尿素、メラミン類、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなど）、テルペン類、カシューナット類、ロジン類などの共縮合成分との共縮合体も使用できる。

10

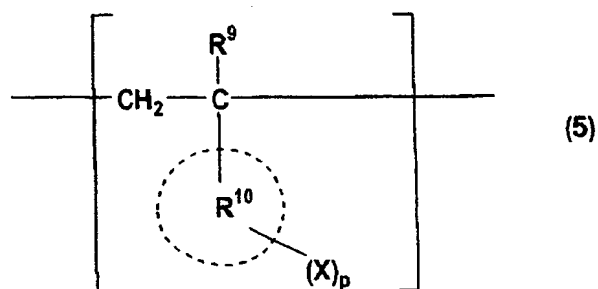
## 【0089】

（芳香族ビニル樹脂）

芳香族ビニル樹脂としては、例えば、下記式（5）で表される構造単位を有する樹脂が使用できる。

## 【0090】

【化4】



20

## 【0091】

（式中、 $\text{R}^9$ は水素原子又は $\text{C}_{1-3}$ アルキル基、 $\text{R}^{10}$ は芳香族環、 $\text{X}$ はヒドロキシル基、アミノ基又は $\text{N}$ -置換アミノ基を示し、 $p$ は1~3の整数である）

30

式（5）において、好ましい $\text{C}_{1-3}$ アルキル基としては、メチル基が挙げられる。また、芳香族環としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン環などの $\text{C}_{6-20}$ 芳香族環があげられる。なお、芳香族環は、置換基（例えば、ヒドロキシル基；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル基などのアルキル基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ基などのアルコキシ基など）を有していてもよい。

## 【0092】

式（5）において、 $\text{X}$ がヒドロキシル基の場合、ヒドロキシル基の水素原子は、金属イオン、シリル基もしくはアルコキシ基、アルキル基、アルカノイル基、ベンゾイル基などの有機基（保護基）で保護されていてもよい。

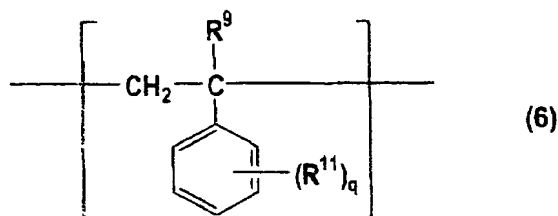
40

## 【0093】

このような誘導体から得られる樹脂は、例えば、下記式（6）に示される構造単位を有する。

## 【0094】

【化5】



## 【0095】

(式中、 $R^9$ は前記に同じ。 $R^{11}$ は $-OH$ 、 $-OSi(R^{12})_3$ 及び $-OM$  ( $M$ は金属カチオン、 $OR^{12}$ 及び $OCOR^{12}$ であり、 $R^{12}$ は炭素原子、1～5個のアルキル基又はアリー

ルである) からなる群より選ばれる基である。また、 $q$ は1～3の整数である。) 前記式において、 $M$ は一価のアルカリ金属カチオン(ナトリウム、リチウム、カリウムなど)、又は二価のアルカリ土類金属カチオン(マグネシウム、カルシウムなど)もしくは遷移金属カチオンのいずれかであってもよい。

## 【0096】

式(5)において、 $X$ が $N$ -置換アミノ基の場合、 $N$ -置換アミノ基には、モノ又はジ $C_{1-4}$ アルキルアミノ基、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基が含まれる。

## 【0097】

前記式の置換基 $R^{11}$ は、オルト位、メタ位又はパラ位のいずれか一つに位置していればよい。さらに、置換基 $R^{11}$ に加えて、ペンダント芳香族環は $C_{1-4}$ のアルキル基で置換されていてもよい。

## 【0098】

芳香族ビニル系樹脂には、前記構造単位(5)に対応するヒドロキシル基、アミノ基、又は $N$ -置換アミノ基を有する芳香族ビニルモノマーの単独又は共重合体、前記芳香族ビニルモノマーと共重合性モノマーとの共重合体、ニトロ基を有する芳香族ビニル重合体の還元体などが含まれる。

## 【0099】

芳香族ビニルモノマーとしては、例えば、ビニルフェノール、ジヒドロキシスチレン、ビニルナフトールなどのヒドロキシル基含有芳香族ビニルモノマー、又はビニルアニリン、ジアミノスチレン、 $N,N$ -ジメチルアミノスチレンなどのアミノ基又は $N$ -置換アミノ基含有芳香族ビニルモノマーなどが含まれる。

## 【0100】

共重合性モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル系モノマー[(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル(例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルなどの(メタ)アクリル酸 $C_{1-18}$ アルキルエステル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルなどのヒドロキシル基含有単量体、(メタ)アクリル酸グリシジルなど)、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリルなど]、スチレン系モノマー(例えば、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルナフタリン、ビニルシクロヘキサンなど)、重合性多価カルボン酸(フマル酸、マレイン酸など)、マレイミド系モノマー( $N$ -アルキルマレイミド、 $N$ -フェニルマレイミドなど)、ジエン系モノマー(イソプレン、1,3-ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエンなど)、ビニル系モノマー(例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類；メチルビニルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類；ビニルイソブチルエーテル、ビニルメチルエーテルなどのビニルエーテル類； $N$ -ビニルカルバゾール、 $N$ -ビニルピロリドン、 $N$ -ビニルイミダゾールなどの窒素含有ビニルモノマーなど)などが挙げられる。これらの共重合性モノマーは1種で又は2種以上組み合わせ使用できる。

## 【0101】

芳香族ビニルモノマーと共重合性モノマーとの割合は、例えば、10/90～100/0（重量%）、好ましくは30/70～100/0（重量%）、さらに好ましくは50/50～100/0（重量%）程度である。

【0102】

好ましい芳香族ビニル樹脂は、ビニルフェノール単独重合体（ポリヒドロキシスチレン）、特にp-ビニルフェノール単独重合体である。

【0103】

芳香族ビニル系樹脂の数平均分子量は、特に制限されず、例えば、300～50×10<sup>4</sup>、好ましくは400～30×10<sup>4</sup>、さらに好ましくは500～5×10<sup>4</sup>程度の範囲から選択できる。

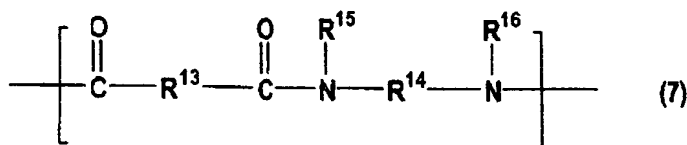
【0104】

（b）芳香族ナイロン

本発明に使用される芳香族ナイロンは、下記式（7）で表される単位を有する化合物などが使用できる。

【0105】

【化6】



【0106】

（式中、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は、同一又は異なって、芳香族、脂環族、又は脂肪族単位から選択され、かつ少なくとも一方が芳香環を含む。R<sup>15</sup>およびR<sup>16</sup>は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、又はアリール基を示す。また、R<sup>15</sup>とR<sup>16</sup>は直結して環を形成してもよい）

芳香族ナイロンには、ジアミンとジカルボン酸とから誘導されるポリアミドであって、ジアミン成分およびジカルボン酸成分のうち、少なくとも一方の成分が芳香族又は脂環族化合物であるポリアミド；芳香族アミノカルボン酸、必要に応じてジアミン及び／又はジカルボン酸を併用して得られるポリアミドが含まれる。芳香族ナイロンには、少なくとも2種の異なったポリアミド形成成分により形成されるコポリアミドも含まれる。

【0107】

ジアミンとしては、例えば、フェニレンジアミン、ジアミノトルエン、2,4-ジアミノメチレン、3,5-ジエチル-2,6-ジアミノトルエン、キシリレンジアミン（特に、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン）、ビス（2-アミノエチル）ベンゼン、ピフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチルピフェニル、ジアミノジフェニルメタン、ビス（4-アミノ-3-エチルフェニル）メタン、ビス（4-アミノ-3-メチルフェニル）メタン、ビス（3-クロロ-4-アミノフェニル）メタン、1,4-ナフタレンジアミンなどの芳香族ジアミンおよびそれらのN-置換芳香族ジアミン；1,3-シクロペンタンジアミン、1,4-シクロヘキサンジアミン、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタンなどの脂環式ジアミン；トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミンなどの脂肪族アミンが挙げられる。これらのジアミンは1種で又は2種以上使用できる。ジアミンとしては、芳香族ジアミン（特に、キシリレンジアミン、N,N'-ジアルキル置換キシリレンジアミン）を使用するのが好ましい。

【0108】

ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二

酸、ヘキサデカン二酸、オクタデカン二酸などの $C_{2-20}$ 脂肪族ジカルボン酸；フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；シクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸やシクロヘキサン-1, 3-ジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；二量体化脂肪酸（ダイマー酸）などが挙げられる。これらのジカルボン酸は1種で又は2種以上組み合わせて使用できる。ジカルボン酸としては、脂肪族ジカルボン酸（特に、アジピン酸などの $C_{6-12}$ 脂肪族ジカルボン酸）を使用するのが好ましい。

#### 【0109】

芳香族アミノカルボン酸としては、例えば、フェニルアラニン、チロシン、アントラニル酸、アミノ安息香酸などが例示される。アミノカルボン酸も一種で又は二種以上組み合わせて使用できる。

10

#### 【0110】

また、芳香族ナイロンとして、難燃剤の特性を損なわない範囲で、ラクタム及び／又は $\alpha$ ,  $\omega$ -アミノカルボン酸との縮合体を使用してもよい。ラクタムとしては、プロピオンラクタム、ブチロラクタム、バレロラクタム、カプロラクタム（ $\epsilon$ -カプロラクタムなど）などの $C_{3-12}$ ラクタムなど、 $\alpha$ ,  $\omega$ -アミノカルボン酸としては、7-アミノヘプタン酸、10-アミノデカン酸などが挙げられる。

#### 【0111】

その他の芳香族ナイロンの副成分として、一塩基酸類（例えば、酢酸、プロピオン酸、カプロン酸、ニコチン酸など）、モノアミン類（例えば、エチルアミン、ブチルアミン、ベンジルアミンなど）から選択された少なくとも一種以上を粘度調整剤として使用できる。

20

#### 【0112】

芳香族ナイロンには、ジアミン成分が芳香族化合物であるポリアミド（例えば、ジアミン成分としてキシリレンジアミンを含むポリアミド又はコポリアミド）、芳香族ジアミンと $\alpha$ ,  $\omega$ - $C_{4-12}$ ジカルボン酸とから得られるポリアミド（例えば、アジピン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド（MXD6）、スベリン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸とパラキシリレンジアミンとから得られるポリアミド（PMD6）、スベリン酸とパラキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸とN, N'-ジメチルメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、スベリン酸とN, N'-ジメチルメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸と1, 3-フェニレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸と4, 4'-ジアミノジフェニルメタンとから得られるポリアミド、アジピン酸とメタキシリレンジアミン及びパラキシリレンジアミンとから得られるコポリアミド、アジピン酸とメタキシリレンジアミン及びN, N'-ジメチルメタキシリレンジアミンとから得られるコポリアミド、4, 4'-ジアミノビフェニレンとアジピン酸とから得られるポリアミドなど）などが挙げられる。好ましい芳香族ナイロンは、芳香族ジアミン（特に、キシリレンジアミン）と $\alpha$ ,  $\omega$ - $C_{6-12}$ 脂肪族ジカルボン酸から得られるポリアミド（特に、MXD6）が挙げられる。これらのポリアミドは単独で又は混合して使用できる。

30

#### 【0113】

芳香族ナイロンの数平均分子量は、特に制限されず、例えば、 $300 \sim 5 \times 10^4$ 、好ましくは $500 \sim 1 \times 10^4$ 、さらに好ましくは $500 \sim 8000$ （特に、 $500 \sim 5000$ ）程度の範囲から選択できる。

40

#### 【0114】

（c）ポリカーボネート樹脂

ポリカーボネート樹脂としては、ジヒドロキシ化合物と、ホスゲン又は炭酸ジエステル〔ジアリールカーボネート（ジフェニルカーボネートなど）又はジアルキルカーボネート（ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなど）など〕との反応により得られる重合体を使用できる。ジヒドロキシ化合物は、脂環族化合物などであってもよいが、好ましくはビスフェノール化合物である。また、副原料として、脂肪族又は芳香族ジカルボン酸、若しくはそれらの塩化物又はエステルを用いたポリエステルカーボネート樹脂も好ましく

50



用いられる。

【0115】

ビスフェノール化合物としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタンなどのビス(ヒドロキシアリール)C<sub>1-6</sub>アルカン; 1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシアリール)C<sub>4-10</sub>シクロアルカン; 4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル; 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン; 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド; 4,4'-ジヒドロキシジフェニルケトンなどが挙げられる。さらに、このビスフェノール化合物は、先に示した低分子量の芳香族化合物であるビスフェノール類(但し、ここに示したビスフェノール化合物を除く)なども含まれる。

【0116】

好ましいポリカーボネート樹脂には、ビスフェノール型芳香族ポリカーボネート(特に、ビスフェノールA型芳香族ポリカーボネート)が含まれる。

【0117】

また、ポリカーボネート樹脂の末端は、アルコール類、メルカプタン類、フタルイミド類など(特に、一価のアルコール類)で封鎖(結合)されていてもよい。ポリカーボネート樹脂の末端を封鎖する一価のアルコール類としては、例えば、一価のアリールアルコール類(C<sub>1-10</sub>アルキル基及び/又はC<sub>6-10</sub>アリール基が置換していてもよい)フェノール類、例えば、フェノール、o, m, p-クレゾール、ジメチルフェノール、o, m, p-エチルフェノール、o, m, p-n-プロピルフェノール、o, m, p-イソプロピルフェノール、o, m, p-n-ブチルフェノール、o, m, p-s-ブチルフェノール、o, m, p-t-ブチルフェノール、o, m, p-フェニルフェノール、o, m, p-ベンジルフェノール、クミルフェノールなど)、一価のアルキルアルコール類(メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ドデシルアルコール、ステアリルアルコールなどのC<sub>1-20</sub>アルキルモノアルコール類)、一価のアラルキルアルコール類(ベンジルアルコール、フェネチルアルコールなどのC<sub>7-20</sub>アラルキルモノアルコール類など)などが含まれる。

【0118】

さらに、末端を有さない環状オリゴカーボネートや環状ポリカーボネートも含まれる。

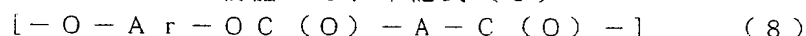
【0119】

ポリカーボネート樹脂の数平均分子量は、特に制限されず、例えば、300~5×10<sup>4</sup>、好ましくは400~1×10<sup>4</sup>程度の範囲から選択できる。

【0120】

(d) ポリアリレート樹脂

ポリアリレート樹脂には、下記式(8)



(式中、Arは芳香族基を示し、Aは芳香族、脂環族、又は脂肪族基を示す。)で表される構造単位を有する化合物が使用できる。

【0121】

このようなポリアリレート系樹脂は、ポリエステル化反応としてエステル交換法(例えば、アセテート法、フェニルエステル法など)、酸クロリド法、直接法、または重付加法などにより、溶融重合法、溶液重合法、または界面重合法などを使用して製造できる。

【0122】

ポリアリレート系樹脂は、芳香族ポリオール成分とポリカルボン酸成分(芳香族ポリカルボン酸成分、脂肪族ポリカルボン酸成分、脂環式ポリカルボン酸成分など)との反応によ

10

20

30

40

50

り得ることができる。ポリカルボン酸成分は、通常、少なくとも芳香族ポリカルボン酸成分を含む。

【0123】

芳香族ポリオール（モノマー）としては、通常、単環式芳香族ジオール、多環式芳香族ジオールなどのジオール、又はそれらの反応性誘導体〔例えば、芳香族ポリオールの塩（ナトリウム塩、カリウム塩など）、芳香族ポリオールのエステル（酢酸エステルなど）、シリル保護された芳香族ポリオール（トリメチルシリル化体など）など〕が用いられる。

【0124】

単環式芳香族ジオールとしては、例えば、ベンゼンジオール（レゾルシノール、ハイドロキノン、*m*-キシリレングリコール、*p*-キシリレングリコールなど）、ナフタレンジオールなどの炭素数6～20程度の芳香族環ジオールが挙げられる。

【0125】

多環式芳香族ジオールとしては、ビス（ヒドロキシアリール）類（ビスフェノール類）、例えば、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,2'-ビフェノール、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス（ヒドロキシアリール）アルカン〔例えば、ビス（ヒドロキシフェニル）メタン（ビスフェノールF）、ビス（ヒドロキシフェニル）エタン（例えば、ビスフェノールADなど）、ビス（ヒドロキシフェニル）プロパン（例えば、ビスフェノールAなど）などのビス（ヒドロキシアリール）C<sub>1-6</sub>アルカンなど〕、ビス（ヒドロキシアリール）シクロアルカン〔例えば、ビス（ヒドロキシフェニル）シクロヘキサンなどのビス（ヒドロキシアリール）C<sub>3-12</sub>シクロアルカンなど〕、ビス（ヒドロキシアリール）カルボン酸〔例えば、ビス-4,4'-（ヒドロキシフェニル）ブタン酸などのビス（ヒドロキシアリール）C<sub>2-6</sub>カルボン酸など〕などが挙げられる。また、その他の多環式芳香族ジオールには、ビス（ヒドロキシアリール）骨格を有する化合物、例えば、ジ（ヒドロキシフェニル）エーテル、ジ（ヒドロキシフェニル）チオエーテル、ジ（ヒドロキシフェニル）ケトン、ジ（ヒドロキシフェニル）スルホキシド、ビス（C<sub>1-4</sub>アルキル置換ヒドロキシフェニル）アルカン〔例えば、ビス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ビス（3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパンなど〕、テルペンジフェノール類（例えば、1,4-ジ（C<sub>1-4</sub>アルキル置換ヒドロキシフェニル）-*p*-メンタンなど）なども含まれる。

【0126】

これら芳香族ポリオールは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0127】

好ましい芳香族ポリオールには、ビスフェノール類、例えば、ビス（ヒドロキシアリール）C<sub>1-6</sub>アルカン（例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールADなど）などが含まれる。

【0128】

なお、前記芳香族ポリオールは、脂肪族又は脂環式ポリオールと併用してもよい。脂肪族ポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールなどのC<sub>2-10</sub>アルキレングリコール、ポリオキシC<sub>2-4</sub>アルキレングリコールが挙げられる。また、前記脂肪族ポリオールには、1,4-シクロヘキサンジメタノールなどのC<sub>3-10</sub>脂肪族環を有する脂肪族ポリオールも含まれる。脂環式ポリオールとしてはシクロヘキサンジオールなどのC<sub>3-10</sub>脂環式ポリオールが挙げられる。

【0129】

芳香族ポリカルボン酸としては、例えば、単環式芳香族ジカルボン酸、多環式芳香族ジカルボン酸などのジカルボン酸又はそれらの反応性誘導体〔例えば、酸ハライド（酸クロライドなど）、エステル（アルキルエステル、アリールエステルなど）、酸無水物など〕が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0130】

単環式芳香族環ジカルボン酸には、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などのベンゼンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸などのナフタレンジカルボン酸などの炭素数8~20程度のアリールジカルボン酸が挙げられる。なお、ベンゼンジカルボン酸及びナフタレンジカルボン酸（特に、ベンゼンジカルボン酸）には1又は2個の $C_{1-4}$ アルキル基が置換していてもよい。

## 【0131】

多環式芳香族ジカルボン酸としては、ビス（アリールカルボン酸）類、例えば、ビフェニルジカルボン酸、ビス（カルボキシフェニル）メタン、ビス（カルボキシフェニル）エタン、ビス（カルボキシフェニル）プロパンなどのビス（カルボキシアリール） $C_{1-6}$ アルカン；ビス（カルボキシフェニル）シクロヘキサンなどのビス（カルボキシアリール） $C_{3-12}$ シクロアルカン；ビス（カルボキシフェニル）ケトン；ビス（カルボキシフェニル）スルホキシド；ビス（カルボキシフェニル）エーテル；ビス（カルボキシフェニル）チオエーテルなどが挙げられる。

## 【0132】

好ましい芳香族ポリカルボン酸成分には、単環式芳香族ジカルボン酸（特に、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などのベンゼンジカルボン酸）、ビス（カルボキシアリール） $C_{1-6}$ アルカンなどが含まれる。

## 【0133】

脂肪族ポリカルボン酸（モノマー）としては、脂肪族ジカルボン酸、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの $C_{2-20}$ 脂肪族ジカルボン酸が挙げられ、ジカルボキシメチルシクロヘキサンなどの $C_{3-10}$ 脂肪族環を有するジカルボン酸であってもよい。脂環式ポリカルボン酸としては、脂環式ジカルボン酸、例えば、シクロヘキサンジカルボン酸などの $C_{3-20}$ 脂環式ジカルボン酸が含まれる。

## 【0134】

好ましいポリアリレート樹脂には、芳香族ポリオールがビスフェノール類であるポリアリレート樹脂、例えば、ビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールFなど）とベンゼンジカルボン酸（イソフタル酸、テレフタル酸など）とのポリエステル、ビスフェノール類とビス（アリールカルボン酸）類〔例えば、ビス（カルボキシフェニル）メタン、ビス（カルボキシフェニル）エタン、ビス（カルボキシフェニル）プロパンなどのビス（カルボキシアリール） $C_{1-4}$ アルカン〕とのポリエステルなどが挙げられる。これらポリアリレート樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

## 【0135】

また、ポリアリレート樹脂は、芳香族ジオール及び芳香族ジカルボン酸に加えて、必要に応じて、芳香族トリオール、芳香族テトラオール〔例えば、1, 1, 2, 2-テトラキス（ヒドロキシフェニル）エタンなど〕、オキシカルボン酸（オキシ安息香酸、オキシナフトエ酸など）、芳香族トリカルボン酸、芳香族テトラカルボン酸などを併用してもよい。

## 【0136】

また、ポリアリレート樹脂の末端は、アルコール類、カルボン酸類など（特に、一価のアルコール類、一価のカルボン酸類など）で封鎖（結合）してもよい。ポリアリレート樹脂の末端を封鎖する一価のアルコール類としては、例えば、アリールアルコール類（ $C_{1-10}$ アルキル基及び／又は $C_{6-10}$ アリール基が置換していてもよい一価のフェノール類、例えば、フェノール、o, m, p-クレゾール、ジメチルフェノール、o, m, p-エチルフェノール、o, m, p-n-プロピルフェノール、o, m, p-イソプロピルフェノール、o, m, p-n-ブチルフェノール、o, m, p-s-ブチルフェノール、o, m, p-t-ブチルフェノール、o, m, p-フェニルフェノール、o, m, p-ベンジルフェノール、クミルフェノールなど）、アルキルアルコール類（メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ドデシルアルコール、ステアリルアルコールなどの $C_{1-20}$ アルキルアルコール類）、アラルキル

10

20

30

40

50

アルコール類（ベンジルアルコール、フェネチルアルコールなどのC<sub>7-20</sub>アラルキルアルコール類）などが含まれる。

【0137】

ポリアリレート樹脂の末端を封鎖（結合）する一価のカルボン酸類としては、脂肪族カルボン酸（酢酸、プロピオン酸、オクタン酸などのC<sub>1-20</sub>脂肪族カルボン酸）、脂環式カルボン酸（シクロヘキサンカルボン酸などのC<sub>4-20</sub>脂環式カルボン酸）、一価の芳香族カルボン酸（安息香酸、トルイル酸、o, m, p-tert-ブチル安息香酸、p-メトキシフェニル酢酸等のC<sub>7-20</sub>芳香族カルボン酸）などが含まれる。また、前記カルボン酸類は、フェニル酢酸などの芳香族基が置換した一価の脂肪族カルボン酸（特に、C<sub>6-20</sub>芳香族基が置換したC<sub>1-10</sub>脂肪族モノカルボン酸）であってもよい。

10

【0138】

ポリアリレート樹脂の数平均分子量は、例えば、300～30×10<sup>4</sup>程度、好ましくは500～10×10<sup>4</sup>程度、さらに好ましくは500～5×10<sup>4</sup>程度である。

【0139】

（e）芳香族エポキシ樹脂

芳香族エポキシ樹脂には、エーテル系エポキシ樹脂〔例えば、ビフェニル型エポキシ樹脂（例えば、3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェノール型エポキシ樹脂など）、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、不飽和環状炭化水素化合物変性エポキシ樹脂（例えば、（ジ）シクロペンタジエン型エポキシ樹脂など）、スチルベン型エポキシ樹脂など〕、芳香族アミン成分を用いたアミン系エポキシ樹脂などが含まれる。

20

【0140】

ビスフェノール型エポキシ樹脂を構成するビスフェノールは、前記ビス（ヒドロキシアリール）類に同じである。好ましいビスフェノール型エポキシ樹脂としては、ビスフェノール類とエピクロルヒドリンとの反応により生成するエポキシ樹脂、例えば、ビス（ヒドロキシアリール）C<sub>16</sub>アルカン、特にビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールFなどのグリシジルエーテルが挙げられる。また、ビスフェノール型エポキシ樹脂には、分子量の大きな前記ビスフェノールグリシジルエーテル（すなわち、フェノキシ樹脂）も含まれる。

【0141】

ノボラック型エポキシ樹脂を構成するノボラック樹脂としては、芳香族環にアルキル基（例えば、C<sub>1-20</sub>アルキル基、好ましくはメチル基、エチル基などのC<sub>1-4</sub>アルキル基）が置換していてもよいノボラック樹脂（例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂など）を挙げることができる。好ましいノボラック型エポキシ樹脂には、C<sub>1-2</sub>アルキル基が置換していてもよいノボラック樹脂のグリシジルエーテルが含まれる。

30

【0142】

アミン系エポキシ樹脂を構成する芳香族アミン成分には、単環式芳香族アミン（アニリン、トルイジンなど）、単環式芳香族ジアミン（ジアミノベンゼン、キシリレンジアミンなど）、単環式芳香族アミノアルコール（アミノヒドロキシベンゼンなど）、多環式芳香族性ジアミン（ジアミノジフェニルメタンなど）、多環式芳香族性アミンなどが挙げられる。

40

【0143】

エポキシ樹脂の数平均分子量は、例えば、200～50,000程度、好ましくは300～10,000程度、さらに好ましくは400～6,000程度（例えば、400～5,000程度）である。また、フェノキシ樹脂の数平均分子量は、例えば、500～50,000程度、好ましくは1,000～40,000程度、さらに好ましくは3,000～35,000程度である。

【0144】

エポキシ樹脂は、アミン系硬化剤（例えば、エチレンジアミンなどの脂肪族アミン、メタフェニレンジアミン、キシリレンジアミンなどの芳香族アミンなど）、ポリアミノアミド系硬化剤、酸および酸無水物系硬化剤などの硬化剤により硬化して用いてもよい。

50

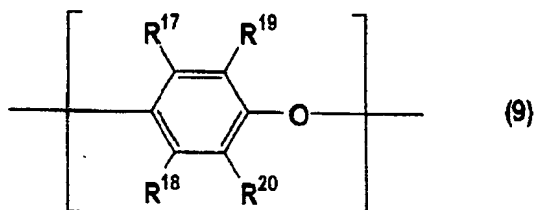
【0145】

(f) 芳香族ポリエーテル樹脂

芳香族ポリエーテル樹脂としては、オルト、メタ、又はパラフェニレンエーテル樹脂オルト、メタ、又はパラキシリレンエーテル樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂などが使用できるが、特に、下記式(9)

【0146】

【化7】



10

【0147】

(式中、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$  および  $R^{20}$  は、各々独立して炭素数1～6のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アミノアルキル基、アリール基、又は水素原子を表す)

で表される構造単位を有する単独重合体又は共重合体が好ましく使用できる。

20

【0148】

式(9)における置換基 $R^{17}$ ～ $R^{20}$ のうち、アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -ヘキシル基などの直鎖又は分岐鎖状 $C_{1-10}$ アルキル基などが例示できる。ヒドロキシアルキル基としては、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基などのヒドロキシ $C_{1-4}$ アルキル基などが例示できる。アミノアルキル基としては、アミノメチル基、アミノエチル基などのアミノ $C_{1-4}$ アルキル基などが例示でき、アリール基には、フェニル基、置換基を有するフェニル基などが例示できる。

【0149】

芳香族ポリエーテル樹脂のうち単独重合体の代表例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6- $n$ -プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジ- $n$ -プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6- $n$ -ブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(1,3-キシリレン)エーテル、ポリ(1,4-キシリレン)エーテルなどが挙げられる。これらのうちポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル及びポリ(1,4-キシリレン)エーテルが経済性の点から好ましい。

30

【0150】

芳香族ポリエーテル樹脂のうち共重合体の例としては、2,6-ジメチルフェノールと共重合性単量体(例えば、2,3,6-トリメチルフェノール、 $o$ -クレゾールから選択された少なくとも一種の単量体)との共重合体及びスチレン系モノマー及び／又は不飽和酸無水物との共重合体などが挙げられる。

40

【0151】

芳香族ポリエーテル樹脂は単独で又は2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0152】

芳香族ポリエーテル樹脂の数平均分子量は、特に制限されず、例えば、 $300 \sim 5 \times 10^4$ 、好ましくは $400 \sim 1 \times 10^4$ 程度の範囲から選択できる。

【0153】

50

## 〔塩基性窒素含有化合物〕

前記難燃剤と塩基性窒素含有化合物とを組み合わせることにより、ポリアセタール樹脂の難燃性を向上でき、さらに安定性を向上できる。

## 【0154】

塩基性窒素含有化合物は、低分子化合物や高分子化合物（窒素含有樹脂）を包含する。窒素含有低分子化合物は、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ヘキサメチレンジアミン、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラスピロ[5. 5]ウンデカンなどの脂肪族アミン、脂環族アミン類（ピペリジン、ピペラジンなどの脂環族第2級アミン又は第3級アミン）、芳香族アルキルアミン類（ベンジルアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミンなど）、アミノ酸又はその誘導体（o, m, p-アミノ安息香酸、o, m, p-アミノ安息香酸のエステル誘導体など）などであってもよいが、塩基性窒素含有化合物は、尿素又はその誘導体、イミダゾロン又はその誘導体（ベンゾイミダゾロンなど）、アミジン誘導体、アミノトリアジン又はその誘導体、ピロール又はその誘導体（インドール、カルバゾール、ポルフィリン化合物など）、ピリミジン又はその誘導体、ヒドラジン又はその誘導体、ピラゾール又はその誘導体（ピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、3-メチル-5-ピラゾロンなど）、トリアゾール又はその誘導体（1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-5-フェニル-1, 2, 4-トリアゾール、1, 3-ビス(3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール-5-イル)ベンゼン、1H-ベンゾトリアゾール、1H-ベンゾトリアゾールの金属塩、1H-トリルトリアゾールなど）、アミド系化合物（マロンアミド、イソフタル酸ジアミドなどの多価カルボン酸アミド、o, m又はp-アミノベンズアミドなどのほか、アミド基含有樹脂）、テトラゾール化合物、ウレタン系化合物、イミド系化合物、（スクシンイミド、グルタルイミド、フタルイミド、ピロメリット酸ジイミド、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジイミドなどの多価カルボン酸イミド）、スルホンアミド系化合物（トルエンスルホンアミド、トルエンスルホンエチルアミドなどのスルホン酸アミド）などが好ましい。

## 【0155】

なお、「尿素誘導体」とは、N-置換尿素、N-置換環状尿素、尿素縮合体、非環状又は環状ウレイド誘導体及び環状ウレイドの金属塩なども含む意味に用いる。また、「アミジン誘導体」とは、 $RC(NH_2)=NH$ （Rは、アルキル基などの置換基）の構造を有する化合物を総称し、非環状アミジン及び非メラミン系環状アミジンも含む意味に用いる。

## 【0156】

（尿素又はその誘導体）

尿素誘導体としては、例えば、N-置換尿素「例えば、N-C<sub>1-6</sub>アルキル体、N-C<sub>6-20</sub>アリール体、アルキレンジウレア（例えば、C<sub>1-6</sub>アルキレンジウレアなど）、アリーレンジウレア（例えば、C<sub>6-20</sub>アリーレンジウレアなど）など」、N-置換環状尿素「例えば、エチレン尿素、プロピレン尿素、アセチレン尿素、尿酸などのC<sub>2-6</sub>環状尿素又はそれらの誘導体。例えば、特開昭62-98346号公報記載のアセチレン尿素誘導体など」、尿素縮合体などが挙げられる。更に、N-置換尿素及びN-置換環状尿素のメチロール体、アルコキシメチル体も尿素誘導体に含まれる。尿素縮合体は、非環状又は環状であってもよく、非環状縮合体には、例えば、尿素の三量体（例えば、ビウレット、ビウレアなど）、尿素の多量体、尿素とアルデヒド化合物との縮合体などが含まれる。この縮合体としては、C<sub>1-6</sub>アルデヒドとの縮合体、例えば、尿素とイソブチルアルデヒドとの非環状縮合体（イソブチリデンジウレアなど）、尿素とホルムアルデヒドとの非環状縮合体（例えば、1又は複数の尿素単位が縮合していてもよく、n個のメチレン鎖を介して（n+1）個の尿素単位が縮合していてもよい（nは1以上の整数である）非環状縮合体）などが挙げられる。前記非環状縮合体は単独で又は二種以上組合せて混合物として使用できる。この混合物は、例えば、ホルム窒素（メチレンジウレア、ジメチレントリウレア、トリメチレンテトラウレアなどの混合物）として三井化学（株）より市販されている。また、

10

20

30

40

50

尿素誘導体は、尿素樹脂であってもよい。尿素誘導体は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0157】

好ましい尿素誘導体には、ウレイド誘導体（例えば、モノウレイド及びジウレイド、又はそれらの誘導体など）が含まれる。さらに、尿素誘導体には、非環状ウレイド又は環状ウレイドが含まれる。

【0158】

非環状モノウレイドとしては、 $C_{2-6}$ ジカルボン酸のウレイド酸〔例えば、シュウ酸のウレイド酸（オキサリル酸）、マロン酸のウレイド酸（マロヌル酸）など〕又はこれらの誘導体（例えば、ウレイド酸の酸アミド）、あるいはウレイド基を有するカルボン酸〔例えば、ウレイドギ酸、ウレイド酢酸などのウレイド基含有 $C_{1-6}$ モノカルボン酸、ウレイドコハク酸（カルバミルアスパラギン酸）などのカルバミド基含有 $C_{2-6}$ ジカルボン酸〕、又はこれらのカルバミド基含有酸アミド（アロファン酸アニリド、アロファン酸アミドなど）及びカルバミド基含有エステル（アロファン酸エステルなど）などが例示できる。非環状ジウレイドとしては、 $C_{2-6}$ カルボン酸のジウレイド〔例えば、酢酸のジウレイド（アラントイン酸）など〕などが例示できる。

【0159】

環状モノウレイドとしては、尿素とアセトアルデヒドとの環状縮合体（例えば、クロチリデンジウレアなど）、ヒダントイン、アラントイン、及びこれらの誘導体などが挙げられる。

【0160】

モノウレイド又はジウレイド、特に環状ウレイド誘導体は金属塩、例えば、アルカリ金属（Li, Na, Kなど）、アルカリ土類金属（Mg, Ca, Sr, Baなど）、周期表1B族金属（Cu, Agなど）、周期表2B族金属（Znなど）、周期表3B族金属（Al, Ga, Inなど）、周期表4B族金属（Sn, Pbなど）、周期表8族金属（Fe, Co, Ni, Pd, Ptなど）などの1～4価金属との塩を形成してもよい。

【0161】

特に好ましい環状ウレイド誘導体には、ヒダントイン及びその誘導体、アラントイン及びその誘導体が挙げられる。

【0162】

ヒダントイン誘導体及びアラントイン誘導体については、特開昭50-87028号公報、GB996252号公報、US2579436号公報、US2762708号公報、成書「DICTIONARY OF ORGANIC COMPOUNDS Vol.1, p60 (1965 EYRE & SPOTTISWOODE-PUBLISHERS-LTD)」を参照できる。ヒダントイン誘導体としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基などの各種の置換基が置換した置換ヒダントイン誘導体（例えば、5-メチル体、5-エチル体、5, 5-ジメチル体、5-シクロヘキシル体、5-メチレン体、5, 5-ペンタメチレンスピロ体、5-フェニル体、5-ヒドロキシフェニル体、5-メチル-5-フェニル体、5, 5-ジフェニル体、1-メチル体、3, 3'-エチレンビス-5, 5-ジメチル体などのモノ、ジ、又は多置換体など）などが例示できる。また、ヒダントインあるいはヒダントイン誘導体とアルデヒド化合物との反応生成物〔例えば、ヒダントイン・ホルムアルデヒド付加体、1-ヒドロキシメチル-5, 5-ジメチルヒダントイン、又はそれらのアルコキシメチル体など〕なども含まれる。アラントイン誘導体としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基などの各種の置換基が置換した置換アラントイン誘導体（例えば、1-メチル体、3-メチル体、3-エチル体、5-メチル体、1, 3-ジメチル体、1, 6-ジメチル体、1, 8-ジメチル体、3, 8-ジメチル体、1, 3, 6-トリメチル体、1, 3, 8-トリメチル体などのモノ、ジまたはトリ-C<sub>1-4</sub>アルキル置換体、5-フェニル体などのアリール置換体など）、その金属塩〔アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、周期表1B, 2B, 3B, 4B, 8族金属との塩など〕、アラントインとアルデヒド化合物との反応生成物〔例えば、アラントインホルムアルデヒド付加体又はそのアルコール変性体（アルコキシメチル体など）な

10

20

30

40

50

ど]、アラントインと窒素含有化合物（アミノ基又はイミノ基含有化合物など）との反応生成物〔例えば、2-ピロリドン-5-カルボン酸塩との化合物（塩、分子化合物（錯体）など）、アラントインとイミダゾール化合物との化合物（塩、分子化合物（錯体）など）、アラントインと塩基性アミノ酸との反応生成物〕、有機酸塩なども使用できる。アラントインの金属塩の具体例としては、アラントインジヒドロキシアルミニウム、アラントインクロロヒドロキシアルミニウムなどが例示でき、アミノ基又はイミノ基含有化合物との反応生成物としては、アラントインソジウム-d 1ピロリドンカルボキシレートなどが例示できる。

#### 【0163】

アラントイン及びその誘導体の立体構造は特に制限されず、d体、l体及びd l体のいずれであってもよい。これらのアラントイン及びその誘導体は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

#### 【0164】

（アミジン誘導体）

アミジン誘導体には、 $RC(=NH)NH_2$ （Rは、水素原子、アルキル基、アシル基を示す）で表わされる構成単位を含むアミジン及びその誘導体が含まれる。アミジン誘導体の構造は、非環状や環状であってもよい。さらに、アミジン誘導体には、前記Rがアミノ基であるグアニジン類（グアニジン又はその誘導体）も含まれ、グアニジン類の構造も、非環状又は環状であってもよい。非環状アミジンには、例えば、アミジン又はその誘導体（特に、グアニジン類）が含まれ、非環状グアニジンには、例えば、グリコシアミン、グ

20

#### 【0165】

好ましいグアニジン類は、ジシアンジアミド及び環状グアニジン類である。環状グアニジンは、 $-R^aNC(=NH)NR^b-$ （ $R^a$ 及び $R^b$ は、同一又は異なって、水素原子、メチル基、エチル基などの $C_{1-4}$ アルキル基、又はホルミル基、アセチル基、プロピオニル基などの $C_{1-4}$ アシル基を示す）を環の構成単位として含んでいればよく、環のサイズは特に制限されないが、5員環又は6員環化合物が好ましい。前記式中、 $R^a$ 及び $R^b$ は水素原子が特に好ましい。

#### 【0166】

好ましい環状グアニジン類には、5員環窒素含有化合物として、グリコシアミジン又はその誘導体（例えば、グリコシアミジン、チオグリコシアミジン、クレアチニン、5-メチルグリコシアミジン、5-アミノグリコシアミジン、5-ウレイドグリコシアミジンなど）、オキサリルグアニジン又はその構造と類似の環状グアニジン（例えば、オキサリルグアニジン、2, 4-ジイミノパラバン酸、2, 4, 5-トリイミノパラバン酸など）、ウラゾールの2つのオキソ基（=O）のうち、少なくとも1つのオキソ基（=O）をイミノ基（=NH）で置換した化合物（例えば、イミノウラゾール、イミノチオウラゾール、グアナジンなど）などが例示できる。好ましい6員環窒素含有化合物には、非メラミン系化合物、例えば、イソシアヌル酸イミド又はその誘導体（例えば、イソアンメリド、イソアンメリン、又はこれらのN置換体など）、マロニルグアニジン、タルトロニルグアニジンなどの環状グアニジン又はその誘導体、メソキサリルグアニジンなどの環状グアニジン化合物などが例示できる。

30

40

#### 【0167】

環状グアニジン類には、ジシアンジアミドから誘導される環状化合物、例えば、メロン、アンメリン、アンメリド、ジシアンジアミジン、又はこれらの誘導体なども含まれる。

#### 【0168】

前記グアニジン類の中では、ジシアンジアミド、グリコシアミジン又はその誘導体が特に好ましい。最も好ましい環状窒素含有化合物として、グリコシアミジン類（例えば、クレアチニンなど）が挙げられる。

#### 【0169】

50



(アミノトリアジン又はその誘導体)

アミノトリアジンとしては、例えば、グアナミン、アセトグアナミン、プロピオノグアナミン、ブチログアナミン（ブタノグアナミン）、カプリノグアナミン、ベンゾグアナミン、フェニルアセトグアナミン、クロロベンゾグアナミン、ピリジノグアナミン、シクロヘキサングアナミン、アクリログアナミン、サクシノジグアナミン、アジボジグアナミン、フタログアナミン、3, 9-ビス〔2-（3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアザフェニル）エチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン〔C T Uグアナミン〕、3, 9-ビス〔（3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアザフェニル）メチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、特開2000-154181号公報に記載されている置換グアナミン化合物などのグアナミン類、メラミンなどのポリアミノトリアジン類が例示できる。アミノトリアジン類の誘導体としては、ポリアミノトリアジン類の誘導体、例えば、メチロール体（モノメチロールメラミン、ジメチロールメラミン、トリメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ペンタメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン、ジメチロールベンゾグアナミン、さらにはこれらの縮合物など）、アルコキシメチル体（メチル化メチロールメラミン、エチル化メチロールメラミン、ブチル化メチロールメラミンなど）などが例示でき、アミノトリアジンの類縁体としては、メラム、メレム、メロンなどが例示できる。

10

【0170】

また、アミノトリアジン類とシアヌル酸又はその誘導体との塩〔例えば、メラミンシアヌレートなどのシアヌル酸のメラミン塩；メラミン塩に対応するメレム塩、メラム塩、メロン塩、グアナミン塩（例えば、グアナミンシアヌレート、アセトグアナミンシアヌレート、ベンゾグアナミンシアヌレート、サクシノグアナミンシアヌレート、アジボグアナミンシアヌレート、フタログアナミンシアヌレート、C T Uグアナミンシアヌレート、特開2000-63365号公報に記載されている置換グアナミン化合物のシアヌル酸塩など）など〕なども使用できる。

20

【0171】

(ピリミジン又はその誘導体)

ピリミジン又はその誘導体としては、例えば、ウラシル又はその誘導体（ウラシル、ウリジンなど）、シトシン又はその誘導体（シトシン、シチジンなど）などが例示できる。

【0172】

(ヒドラジン又はその誘導体)

ヒドラジン又はその誘導体としては、ヒドラジノ基又はヒドラゾノ基を有する種々の化合物、例えば、アルキルヒドラジン類（例えば、エチルヒドラジンなどのC<sub>1-10</sub>アルキルヒドラジン）、アリールヒドラジン類（例えば、ベンジルヒドラジン、ヒドラジノベンゼン、ヒドラジノトルエンなどのC<sub>6-20</sub>アリールヒドラジン）、トリアジンヒドラジン類（例えば、トリヒドラジノトリアジンなど）、ヒドラジノカルボン酸類、ヒドラジド類、セミカルバジド類、ヒドラゾン類、テトラゾール類（例えば、5-フェニルテトラゾール）、ピラゾール類（例えば、3-メチル-5-ピラゾロン、3, 5-ジメチルピラゾール）などが例示できる。

30

【0173】

ヒドラジド類には、例えば、モノカルボン酸ヒドラジド類（酢酸ヒドラジド、パルミチン酸ヒドラジド、ステアリン酸ヒドラジド、エチルカルバゼートなどのC<sub>2-22</sub>脂肪族モノカルボン酸ヒドラジド、安息香酸ヒドラジド、サルチル酸ヒドラジド、p-ヒドロキシ安息香酸ヒドラジド、1-ナフトエ酸ヒドラジド、ニコチン酸ヒドラジドなどのC<sub>6-20</sub>芳香族カルボン酸ヒドラジドなど）、多価カルボン酸ヒドラジド類（シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸、酒石酸、リンゴ酸、イミノジ酢酸、クエン酸、ニトリロ酢酸、エチレンジアミン四酢酸などC<sub>2-40</sub>飽和脂肪族ポリカルボン酸又はエステル誘導体のモノ又はポリヒドラジド（例えば、C<sub>2-20</sub>飽和脂肪族ジカルボン酸ジヒドラジド）、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキサントリカルボン酸などのC<sub>8-16</sub>脂環族ポリカルボン

40

50

酸又はエステル誘導体のモノ又はポリヒドラジド、マレイン酸、イタコン酸などのC<sub>4-20</sub>不飽和ポリカルボン酸又はエステル誘導体のモノ又はポリヒドラジド、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニレンジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 4, 5, 8-ナフトエ酸、ピリジンジカルボン酸などのC<sub>7-16</sub>芳香族ポリカルボン酸又はエステル誘導体のモノ又はポリヒドラジドなど）などが含まれる。

【0174】

セミカルバジド類としては、N, N'-エチレンビスセミカルバジド、N, N'-テトラメチレンビスセミカルバジド、N, N'-ヘキサメチレンビスセミカルバジド、N, N'-キシリレンビスセミカルバジドなどが例示できる。

10

【0175】

ヒドラゾン類としては、フェニルヒドラゾンなどのアルデヒドヒドラゾン類、アセトンセミカルバゾン、アセトンヒドラゾン、アジピン酸ジヒドラジド-モノアセトンヒドラゾン、アジピン酸ジヒドラジド-ジアセトンヒドラゾン、ベンゾフェノンヒドラゾンなどのケトンヒドラゾン類などが例示できる。

【0176】

(テトラゾール化合物)

テトラゾール化合物には、モノテトラゾール及びテトラゾールのアミン塩又は金属塩が含まれる。例えば、5-フェニルテトラゾール、5, 5'-ビテトラゾールのアミン塩（例えば、2アンモニウム塩、2グアニジン塩、ピペラジン塩、メラミン塩、グアニミン塩、キシリレンジアミン塩など）、5, 5'-ビテトラゾールの金属塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩、亜鉛塩、アルミニウム塩など）などが挙げられる。

20

【0177】

これらのテトラゾール化合物としては、特開平5-51476号公報、特開平6-166678号公報、特開2001-294497号公報などを参照できる。

【0178】

(塩基性窒素含有高分子化合物)

塩基性窒素含有高分子化合物（窒素含有樹脂）としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリアミノメチルスチレン、ポリアミノエチルスチレン、ホルムアルデヒドとの反応により生成するアミノ樹脂（グアニミン樹脂、メラミン樹脂、グアニジン樹脂などの縮合樹脂、ベンゾグアニミン-メラミン樹脂、芳香族ポリアミン-メラミン樹脂、尿素-メラミン樹脂、尿素-ベンゾグアニミン樹脂などの共縮合樹脂など）、ヒドラジド含有樹脂〔特開昭55-145529号公報及び特開昭56-105905号公報記載のポリ（メタ）アクリル酸系化合物、大塚化学（株）製 商品名「APA」など〕、アミド基含有樹脂、ポリアミノチオエーテル、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリ5-メチレンヒダントイン、ポリピロール、（例えば、ピロールの酸化重合体）などが例示できる。

30

【0179】

アミド基含有樹脂としては、ポリアミド樹脂（例えば、ナイロン3, ナイロン4, ナイロン6, ナイロン66, ナイロン11, ナイロン12, ナイロン4-6, ナイロン6-10, ナイロン6-11, ナイロン6-12, ナイロン6-66-610, ナイロン6-66-610-12などの単独又は共重合ポリアミド（脂肪族ポリアミド）、メチロール基やアルコキシメチル基を有する置換ポリアミドなど）、ポリ-β-アラニン共重合体、ポリエステルアミド、ポリアミドイミド、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリN-ビニルホルムアミド、ポリN-ビニルアセトアミド、ポリN-ビニルピロリドン、ポリN-ビニルラクタム、ポリγ-アルキルグルタメートなどが例示できる。

40

【0180】

ポリウレタンとしては、ジイソシアネート成分〔ベンゼンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ビフェニレンジイソシアネート、

50

キシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなど」と、ジオール成分〔エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオールなどのグリコール及び、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールなどのポリエーテルジオール、ポリブチレンアジベート、ポリカプロラクトンなどのポリエステルジオール〕との反応により生成するポリウレタンなどが例示できる。

#### 【0181】

ポリ尿素としては、ジイソシアネート成分〔トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなど〕と、ジアミン成分〔エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチレンジアミン、キシリレンジアミン、トルエンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ナフタレンジアミンなど〕との反応により生成するポリ尿素、及びこれらのアミン類と尿素との反応により生成するポリ尿素などが例示できる。

#### 【0182】

好ましい窒素含有化合物には、尿素又はその誘導体、アミジン誘導体、ポリアミノトリアジン類(メラミン又はその誘導体、グアナミン類)、ピリミジン又はその誘導体、ヒドラジン又はその誘導体、窒素含有樹脂(メラミン樹脂などのアミノ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリルアミドなどのアミド基含有樹脂、ポリウレタン、ポリ尿素など)が含まれる。特にメラミン又はその誘導体、グアナミン類、アミノ樹脂(メラミン樹脂など)、架橋アミノ樹脂(架橋メラミン樹脂など)、ポリアミド樹脂、ポリウレタン、ポリ尿素が好ましい。

#### 【0183】

なお、本発明において難燃助剤の好ましい態様は、難燃助剤として芳香族化合物と塩基性窒素含有化合物とを併用する場合である。これらの難燃助剤を難燃剤と適当な割合で組み合わせることで用いることにより、前述したような芳香族化合物と難燃剤との組み合わせ及び塩基性窒素含有化合物と難燃剤との組み合わせによる効果を加成的に得るのみならず、ポリアセタール樹脂の難燃性を相乗的に高めることができる。

#### 【0184】

##### 〔各成分の割合〕

難燃剤(例えば、次亜リン酸金属塩など)の割合は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、例えば、0.01~200重量部(例えば、0.1~150重量部)、好ましくは1~150重量部(例えば、3~120重量部)、さらに好ましくは2~100重量部(例えば、3~80重量部)程度である。

#### 【0185】

難燃助剤(芳香族化合物及び/又は塩基性窒素含有化合物)の割合は、難燃剤(例えば、次亜リン酸金属塩など)100重量部に対して、例えば、0.1~1000重量部(例えば、1~900重量部)、好ましくは1~800重量部(例えば、3~600重量部)、さらに好ましくは5~500重量部(例えば、10~400重量部)程度である。

#### 【0186】

なお、難燃助剤として芳香族化合物を使用する場合、難燃剤(例えば、次亜リン酸金属塩など)100重量部に対して、例えば、芳香族化合物1~1000重量部、好ましくは5~800重量部、さらに好ましくは10~500重量部程度である。難燃助剤として塩基性窒素含有化合物を使用する場合、難燃剤(例えば、次亜リン酸金属塩など)100重量部に対する塩基性窒素含有化合物の割合は、例えば、0.1~1000重量部、好ましくは1~800重量部、さらに好ましくは10~500重量部程度である。

#### 【0187】

また、難燃助剤として芳香族化合物と塩基性窒素含有化合物を併用する場合、難燃剤(例えば、次亜リン酸金属塩など)100重量部に対する各成分の割合は、例えば、芳香族化合物1~600重量部(例えば、5~500重量部)、好ましくは5~300重量部(例

10

20

30

40

50

えば、10～250重量部）、さらに好ましくは15～200重量部（例えば、10～150重量部）程度、塩基性窒素含有化合物0.1～400重量部（例えば、0.5～300重量部）、好ましくは0.5～200重量部（例えば、1～150重量部）、さらに好ましくは1～100重量部（例えば、5～80重量部）程度である。

【0188】

難燃剤及び難燃助剤の総量は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、例えば、0.1～1000重量部（例えば、0.5～500重量部）、好ましくは1～300重量部（例えば、5～200重量部）、さらに好ましくは10～150重量部（例えば、30～100重量部）程度である。

【0189】

本発明の樹脂組成物は、用途に応じて、種々の添加剤、例えば、他の難燃剤、ドリップング防止剤、酸化防止剤および充填剤から選択された少なくとも一種を含んでいてもよい。

【0190】

〔他の難燃剤〕

本発明の難燃性樹脂組成物は、他の難燃剤を含んでいてもよい。他の難燃剤としては、例えば、リン含有化合物（前記難燃剤の範疇に属さないリン含有化合物）、ハロゲン含有難燃剤、硫黄含有難燃剤、ケイ素含有難燃剤、アルコール系難燃剤、無機系難燃剤（金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属硫化物など）などが例示できる。

【0191】

リン含有化合物としては、有機リン化合物（モノマー型有機リン化合物、ポリマー型有機リン化合物など）、無機リン化合物などが挙げられる。これらのリン含有化合物は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0192】

前記有機リン化合物のうちモノマー型有機リン化合物には、リン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスフィン（トリフェニルホスフィン、トリクレジルホスフィンなど）、ホスフィンオキシド（トリフェニルホスフィンオキシド、トリクレジルホスフィンオキシドなど）などが含まれる。リン酸エステルとしては、脂肪族リン酸エステル〔リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリスンブチル、リン酸ペンタエリスリトール（例えば、Great Lakes Chemical社製のNH-1197又はその誘導体など）などのリン酸トリC<sub>1-10</sub>アルキルエステル；リン酸ジエチル、リン酸ジブチル、リン酸ジ（2-エチルヘキシル）などのリン酸ジC<sub>1-10</sub>アルキルエステル；リン酸モノC<sub>1-10</sub>アルキルエステルなど〕、芳香族リン酸エステル〔リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸トリキシリルなどのリン酸トリC<sub>6-20</sub>アリールエステルなど〕、脂肪族-芳香族リン酸エステル〔リン酸メチルジフェニル、リン酸フェニルジエチル、スピロ環状芳香族リン酸エステル（ジフェニルペンタエリスリトールジフォスフェート、ジクレジルペンタエリスリトールジフォスフェート、ジキシリルペンタエリスリトールジフォスフェートなど）など〕などが挙げられる。

【0193】

亜リン酸エステルとしては、前記リン酸エステルに対応して、例えば、芳香族亜リン酸エステル（亜リン酸トリC<sub>6-20</sub>アリールエステルなど）、脂肪族亜リン酸エステル（亜リン酸トリC<sub>1-10</sub>アルキルエステル；亜リン酸ジC<sub>1-10</sub>アルキルエステル；亜リン酸モノC<sub>1-10</sub>アルキルエステルなど）、脂肪族-脂肪族亜リン酸エステル〔アルキルホスホン酸アルキルエステル（例えば、Albright & Wilson社製の「ANTIBLAZE 1045」など）など〕、脂肪族-芳香族亜リン酸エステル（アルキルホスホン酸アリールエステル、アリールホスホン酸アルキルエステルなど）、環状有機ホスホン酸ジエステル〔ペンタエリスリトールビス（C<sub>1-6</sub>アルキルホスホネート）、ペンタエリスリトールビス（C<sub>6-10</sub>アリールホスホネート）、ペンタエリスリトールビス（C<sub>7-15</sub>アラルキルホスホネート）〕などが含まれる。

【0194】

また、モノマー型有機リン化合物には、アルキル基及び／又はアリール基が置換していて

10

20

30

40

50

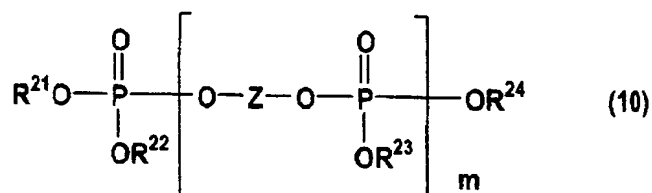
もよい次亜リン酸エステル、ホスホノカルボン酸エステル、含窒素リン酸エステルなども含まれる。

【0195】

前記ポリマー型有機リン化合物としては、前記モノマー型有機リン化合物の縮合物を用いることができる。前記縮合物は、下記式(10)で表される繰り返し単位を有していてもよい。

【0196】

【化8】



10

【0197】

(式中、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{24}$ は置換基を有していてもよいアリール基を、Zはアリーレン基を示す。mは1以上の整数を示す)

式(10)において、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{24}$ で示されるアリール基としては、フェニル、ナフチル基などの $\text{C}_{6-20}$ アリール基が挙げられ、アリール基の置換基としては、メチル基、エチル基などのアルキル基が挙げられる。また、アリーレン基としては、フェニレン、ナフチレン基などの $\text{C}_{6-20}$ アリーレン基が挙げられる。

20

【0198】

上記式(10)で表される縮合物としては、例えば、レゾルシノールホスフェート類〔レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジクレジルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジキシリルホスフェート)など〕、ハイドロキノンホスフェート類〔ハイドロキノンビス(ジフェニルホスフェート)、ハイドロキノンビス(ジクレジルホスフェート)、ハイドロキノンビス(ジキシリルホスフェート)など〕、ビフェノールホスフェート類〔ビフェノールビス(ジフェニルホスフェート)、ビフェノールビス(ジクレジルホスフェート)、ビフェノールビス(ジキシリルホスフェート)など〕、ビスフェノールホスフェート類〔ビスフェノール-Aビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノール-Aビス(ジクレジルホスフェート)、ビスフェノール-Aビス(ジキシリルホスフェート)などのビスフェノール-Aホスフェート類；ビスフェノール-Sビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノール-Sビス(ジクレジルホスフェート)、ビスフェノール-Sビス(ジキシリルホスフェート)などのビスフェノール-Sホスフェート類など〕などが挙げられる。

30

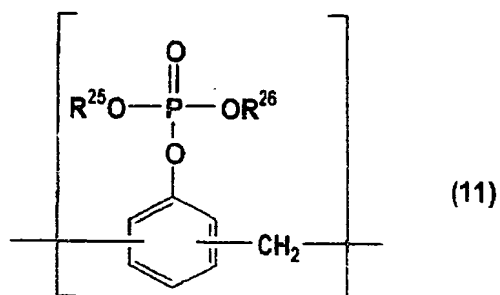
【0199】

また、前記ポリマー型有機リン化合物は、ヒドロキシル基を有するポリマー(フェノール樹脂など)のリン酸エステル、例えば、下記式(11)で表される構造単位を有するポリマーであってもよい。

40

【0200】

【化9】



10

## 【0201】

(式中、 $\text{R}^{25}$ 及び $\text{R}^{26}$ は置換基を有していてもよいアリール基を示す)

前記アリール基としては、 $\text{C}_{6-20}$ アリール基（特にフェニル基）が挙げられ、置換アリール基としては、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基などの $\text{C}_{1-4}$ アルキル置換フェニル基などが挙げられる。

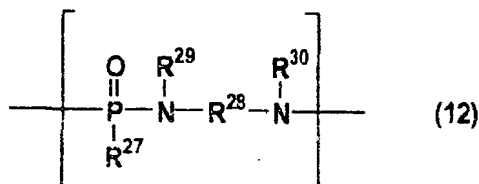
## 【0202】

さらに、前記モノマー型及びポリマー型有機リン化合物には、リン酸エステルアミド（特開2001-139823号公報記載の化合物など）、ホスホニトリル（フェノキシホスファゼン、トリルオキシホスファゼン、フェノキシトリルオキシホスファゼンなどのアリールオキシホスファゼン、ジヒドロキシベンゼン類、ビフェノール類又はビスフェノール類で変性されたアリールホスファゼンなど）、ポリホスフィニコカルボン酸エステル、ポリホスホン酸アミドも含まれる。ポリホスホン酸アミドとしては、例えば、下記式(12)で表される構造単位を有するポリマーが例示できる。

20

## 【0203】

## 【化10】



30

## 【0204】

(式中、 $\text{R}^{27}$ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を示し、 $\text{R}^{28}$ はアルキレン基、アリーレン基、又はアラルキレン基を示す。 $\text{R}^{29}$ 及び $\text{R}^{30}$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、又はアリール基を示す。また、 $\text{R}^{29}$ 及び $\text{R}^{30}$ は、結合して環を形成してもよい)

前記無機リン化合物としては、例えば、赤リン、リン酸塩、リン酸ホウ素などが含まれる。リン酸には、オルトリン酸、ポリリン酸（メタリン酸、ピロリン酸など）、ポリ亜リン酸（メタ亜リン酸、ピロ亜リン酸など）などが含まれる。塩としては、アルカリ金属塩（リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩など）、アルカリ土類金属塩（マグネシウム塩、カルシウム塩など）、周期表3B族金属の塩（アルミニウム塩など）、アンモニウム塩などが例示できる。また、前記塩には、アミン塩、例えば、グアニジン塩又はトリアジン系化合物の塩（例えば、メラミン塩、メラム塩、メレム塩、メロン塩など）なども含まれる。

40

## 【0205】

なお、有機リン化合物は、酸性有機リン酸エステル（部分エステル体、例えば、ペンタエリスリトールジフォスフェートなど）、アルキル基及び／又はアリール基が置換していてもよい亜リン酸（例えば、メチルホスホン酸などのアルキルホスホン酸；フェニルホスホン酸、10-ヒドロキシー-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナント

50

レンー１０－オキサイドなどのアリールホスホン酸；１－ヒドロキシエチリデンー１，１－ジホスホン酸、ニトリロトリス（メチル）ホスホン酸など）、次亜リン酸（例えば、メチルエチルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、エチルブチルホスフィン酸、ジブチルホスフィン酸、エタンー１，２－ジ（メチルホスフィン酸）などのジアルキルホスフィン酸、メチルフェニルホスフィン酸などのアルキルアリールホスフィン酸、１－ヒドロキシジヒドロホスホニルオキシド、１－ヒドロキシホスホランオキシドなど）、ホスホノカルボン酸（例えば、ホスホノ酢酸、３－ホスホノプロピオン酸など）、ホスフィニコカルボン酸（例えば、３－メチルホスフィニコプロピオン酸、３－フェニルホスフィニコプロピオン酸など）、含窒素リン酸などの酸又はそれらのエステルと金属との塩（例えば、Ca、Mg、Zn、Ba、Al塩など）、又はアミン含有化合物との塩（例えば、アンモニウム塩、グアニジン塩、グアナミン塩、アセトグアナミン塩、ベンゾグアナミン塩、メラミン塩、メラム塩、メレム塩など）などであってもよい。これらの有機リン化合物の金属塩及びアミン含有化合物塩の調製には、特開昭５１－６３８４８号公報、特開昭５５－５９７９号公報、特開昭５５－１２４７９２号公報、特開昭５６－１０４９４９号公報、特開昭５９－１３９３９４号公報、特開昭６３－２２８６６号公報、特開平１－２２６８９１号公報、特開平４－２３４８９３号公報、特開平８－７３７２０号公報、特開平１１－１４０２２８号公報、特開２００１－１３９５８６号公報などを参照できる。

#### 【０２０６】

好ましいリン酸塩は、（ポリ）リン酸の塩、特にポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸とメラミン及びメラミン縮合物から選択された少なくとも一種との塩（ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム、ポリリン酸メレム、ポリリン酸メラミン・メラム・メレム複塩など）である。この（ポリ）リン酸の塩は、安定化又は性能向上のため、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂などで被覆処理されていてもよく、エポキシ系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物、クロム系化合物などの表面改質剤で処理されていてもよい。

#### 【０２０７】

好ましいリン含有化合物としては、リン酸エステル（脂肪族リン酸エステル、芳香族リン酸エステルなど）、無機リン化合物（ポリリン酸アンモニウムなどの（ポリ）リン酸塩、赤リンなど）など、特に赤リンが挙げられる。

#### 【０２０８】

赤リンは、難燃効果が高く、少量で効果が得られるため、樹脂の特性（例えば、機械的特性や電気的特性）を損うことなく難燃化できる。赤リンとしては、通常、安定化処理を施した安定化赤リンが好ましく用いられる。特に、赤リンの粉碎を行わず、赤リン表面に水や酸素との反応性が高い粉碎面を形成させずに微粒子化した赤リン、さらには赤リンの表面が、樹脂（例えば、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂）、金属、金属化合物（例えば、金属水酸化物、金属酸化物など）などにより単独で又は２種以上組み合わせて被覆された赤リンが好ましい。

#### 【０２０９】

熱硬化性樹脂としては、フェノール系樹脂、メラミン系樹脂、尿素系樹脂、アルキッド系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコーン系樹脂などが挙げられ、熱可塑性樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、オレフィン系樹脂などが挙げられる。金属水酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンなどが挙げられ、金属酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化銅、酸化鉄、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化マンガン、酸化スズなどが挙げられる。

#### 【０２１０】

さらに、赤リンの表面を金属で被覆し安定化する方法としては、無電解メッキ法により、金属（鉄、ニッケル、銅、アルミニウム、亜鉛、マンガン、スズ、チタン、ジルコニウムなど）又はこれらの合金で被覆する方法が挙げられる。その他の赤リン表面の被覆方法として、金属塩（アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、チタン、銅、銀、鉄、ニッケルなど

10

20

30

40

50

の塩)の溶液で赤リンを処理し、赤リンの表面に金属リン化合物を形成させて安定化する方法も含まれる。

【0211】

特に、赤リン表面に破砕面を形成させないで赤リンを微粒子化する方法を用い、金属成分(金属水酸化物や金属酸化物)の皮膜と樹脂の皮膜とを組み合わせることで複数層で被覆処理、特に金属成分の皮膜で被覆した上に樹脂皮膜で多重に被覆処理した赤リンが好ましい。これらの安定化赤リンは、耐熱安定性、耐加水分解性に優れており、水分の存在下や高温下での分解反応によりホスフィンの生成が著しく少なく、本発明の樹脂組成物を製造する際、および成形品を製造する際の安全上の観点から使用が好ましい。

【0212】

これらの安定化赤リンの調製には、特開2000-169120号公報、特開平9-67467号公報、特開平6-115914号公報、特開平5-229806号公報、特開平3-259956号公報、特開平2-209991号公報、特開平1-150309号公報、特開昭62-21704号公報、特開昭52-125489号公報、EP296501A1号公報、EP249723A2号公報などを参照できる。

【0213】

赤リンとしては、通常、安定化赤リンを粉粒状で使用する。安定化赤リンの平均粒子径としては、例えば、0.01~100 $\mu$ m、好ましくは0.1~50 $\mu$ m、さらに好ましくは0.1~30 $\mu$ m程度である。また、平均粒子径が、0.01~5 $\mu$ m程度である微粒子状(例えば、微細球状など)の安定化赤リンを使用してもよい。

【0214】

また、安定化赤リンは、エポキシ系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物、クロム系化合物などの表面改質剤によって処理してもよい。

【0215】

前記安定化赤リンは、単独又は2種以上組み合わせることもよい。例えば、被覆処理の異なる赤リン、粒径の異なる赤リンなどを任意に組み合わせることもできる。

【0216】

リン含有化合物は、前記安定化赤リンとオレフィン系樹脂とで構成してもよく、安定化赤リンを含有するオレフィン系樹脂(例えば、安定化赤リンとオレフィン系樹脂とを含む安定化赤リン含有マスターバッチ)で構成してもよい。オレフィン系樹脂を用いることにより、さらに安定化赤リンの取り扱いを改善できるとともに、組成物としたとき、赤リンに起因する安定性の低下を制御できる。オレフィン系樹脂としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、イソブテン、ブタジエン、イソブレン、フェニルプロパジエン、シクロペンタジエン、ノルボルナジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエンなどのオレフィン系単量体の単独重合体(例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、アタクチックポリプロピレンなど)、エチレン-酢酸ビニル共重合体、オレフィン-(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体[例えば、エチレン-(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体、プロピレン-(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体、1-ブテン-(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体など]、オレフィン-(メタ)アクリル酸共重合体[例えば、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、プロピレン-(メタ)アクリル酸共重合体など]、オレフィン-(メタ)アクリル酸金属塩共重合体[すなわち、アイオノマー、例えば、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体の金属塩(Na, K, Mg, Ca, Znなどの金属塩)などのオレフィン-(メタ)アクリル酸金属塩共重合体など]、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(例えば、エチレン-プロピレン共重合体など)、オレフィン-一酸化炭素-(メタ)アクリル酸アルキルエステル三元共重合体[例えば、エチレン-一酸化炭素-(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体、プロピレン-一酸化炭素-(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体など]、あるいはこれらの(共)重合体と共重合可能な他のビニル系単量体により変性された変性オレフィン樹脂、さらにはポリエチレンワックスなどが挙げられる。

10

20

30

40

50



## 【0217】

前記変性オレフィン樹脂における共重合可能な他のビニル系単量体としては、芳香族ビニル化合物（例えば、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼンなど）、（メタ）アクリル酸グリシジル（例えば、アクリル酸グリシジル、メタアクリル酸グリシジルなど）、不飽和ニトリル化合物（例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど）、不飽和アミド化合物（例えば、アクリルアミド、メタクリルアミドなど）、（メタ）アクリル酸、マレイン酸化合物（例えば、マレイン酸、マレイン酸ジアルキル、無水マレイン酸、N-フェニルマレイミドなど）、ビニルアルキルエーテル（例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルなど）などが挙げられる。

## 【0218】

これらのオレフィン系樹脂は、一般的に知られている公知の重合方法により得られ、共重合体の形態はランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体など任意である。

## 【0219】

前記オレフィン系樹脂は単独でまたは二種以上組み合わせて使用できる。ポリアセタール樹脂への分散性の点から、オレフィン系樹脂のうち、ポリエチレン（低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンなど）、オレフィン-（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体、オレフィン-（メタ）アクリル酸金属塩（アイオノマー）、オレフィン-酸化炭素-（メタ）アクリル酸アルキルエステル三元共重合体が好ましく用いられる。

## 【0220】

安定化赤リンとオレフィン系樹脂とで構成された組成物（例えば、マスターバッチ）中の安定化赤リンの含有量は、3～80重量%、好ましくは5～70重量%（例えば、10～60重量%、特に20～60重量%）程度の範囲から選択できる。安定化赤リンマスターバッチの調製は、例えば、安定化赤リンとオレフィン系樹脂の所定量を、ニーダー、パンバリーミキサー、ミキシングロール、押出機などを用いて、加熱混合して安定化赤リンがオレフィン樹脂中に分散された混練物を得ることにより行うことができる。この混練物の形状は、粉体状、ペレット状などいずれでもよい。なお、安定化赤リンマスターバッチの調製において、難燃剤を構成する芳香族化合物、その他の難燃剤、酸化防止剤、各種安定剤、ホスフィン抑制剤（例えば、金属水酸化物、金属酸化物、 $\alpha$ 位に電子吸引性基を有するオレフィン化合物など）、滑剤、染料料などの添加剤を併用配合することもできる。

## 【0221】

ハロゲン含有難燃剤には、塩素、臭素、ヨウ素含有有機難燃剤が含まれる。例えば、ハロゲン化ジフェニルエーテル、エチレンビスハロゲン化フタルイミド、トリハロゲン化フタルイミノエチルボレート、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化エポキシ化合物、ハロゲン化スチレン、ハロゲン化ポリフェニレンオキシド、ポリハロゲン化ベンジル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

## 【0222】

硫黄含有難燃剤としては、硫酸エステルの他に、有機スルホン酸、スルファミン酸、有機スルファミン酸、及びそれらの塩、エステル、アミドなどが挙げられる。

## 【0223】

ケイ素含有難燃剤には、（ポリ）オルガノシロキサンが含まれる。（ポリ）オリガノシロキサンとしては、ジアルキルシロキサン（例えば、ジメチルシロキサンなど）、アルキルアリールシロキサン（フェニルメチルシロキサンなど）、ジアリールシロキサンなどのモノオルガノシロキサン及びこれらの単独重合体（例えば、ポリジメチルシロキサン、ポリフェニルメチルシロキサンなど）、又は共重合体などが含まれる。また、（ポリ）オルガノシロキサンとしては、分岐オルガノシロキサン（ポリメチルシルセスキオキサン、ポリメチルフェニルシルセスキオキサン、ポリフェニルシルセスキオキサン、ポリオルガノシルセスキオキサンなど）（例えば、東芝シリコン（株）製「XC99-B5664」、信越化学（株）製「X-40-9243」、「X-40-9244」、「X-40-9805」、特開2001-40219号公報、特開2000-159995号公報、特開平11-158363号公報、特開平10-182832号公報、特開平10-139

10

20

30

40

50

964号公報記載の化合物など)、分子末端や主鎖に、エポキシ基、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アミノ基、エーテル基、ビニル基、(メタ)アクリロイル基などの置換基を有する変性(ポリ)オルガノシロキサン(例えば、東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製「SiパウダーDC4-7051、DC4-7081、DC4-7105、DC1-9641など」など)なども使用できる。

#### 【0224】

ゼオライトとしては、A型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライト、 $\beta$ 型ゼオライト、L型ゼオライト、モルデナイト型ゼオライト、ZSM型(ZSM-5型など)ゼオライトなどのNa型、H型、NH<sub>4</sub>型又は遷移金属置換ゼオライトなどが挙げられる。

#### 【0225】

アルコール系難燃剤としては、多価アルコール、オリゴマーの多価アルコール、エステル化された多価アルコール、置換されたアルコール、糖類(単糖類、多糖類など)、ビニルアルコールの単独又は共重合体(又はビニルエステル類の単独又は共重合体の加水分解物)などが挙げられる。

#### 【0226】

無機系難燃剤のうち、金属酸化物としては、例えば、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化銅、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化ニッケル、酸化鉄、酸化マンガン、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモンなどが挙げられる。金属水酸化物としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化スズ、水酸化ジルコニウムなどが挙げられる。金属炭酸塩としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛などが挙げられる。特に、金属酸化物及び金属水酸化物は、赤リンの安定剤としても機能するため、少量添加でも有用である。

#### 【0227】

また、前記無機系難燃剤には、金属硫化物(硫化モリブデン、硫化タングステン、硫化亜鉛など)、(含水)金属スズ酸塩(例えば、(含水)スズ酸亜鉛など)、(含水)金属ホウ酸塩(例えば、ホウ酸ナトリウム、(含水)ホウ酸カルシウム、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸バリウム、ホウ酸亜鉛[無水ホウ酸亜鉛及び含水ホウ酸亜鉛など(例えば、U. S. Borax社製のFire brake ZB, 415又は500など)]、ホウ酸マンガン、ホウ酸ストロンチウムなど)、(含水)ポリ酸塩[モリブデン酸塩(モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸カリウム、モリブデン酸カルシウム、モリブデン酸亜鉛(例えば、キクチカラー(株)製「ボーエンSK-26」、「ボーエンSKN-301」、「ボーエンSKN-545」、「ボーエンSKR-803」、「ボーエンSKR-850」)など)、タングステン酸塩(タングステン酸アンモニウム、タングステン酸カリウム、タングステン酸カルシウム、タングステン酸亜鉛など)]、膨張性黒鉛なども含まれる。

#### 【0228】

他の難燃剤は、一種で又は二種以上組み合わせて使用できる。

#### 【0229】

他の難燃剤の含有量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.01重量部~100重量部程度、好ましくは0.1~50重量部程度の範囲から選択できる。

#### 【0230】

##### [ドリップ防止剤]

ドリップ防止剤の添加により、燃焼時の火種及び融液の滴下(ドリップ)を抑制できる。ドリップ防止剤としては、種々のフッ素樹脂が使用でき、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテルなどのフッ素含有モノマーの単独又は共重合体; 前記フッ素含有モノマーと、エチレン、プロピレン、(メタ)アクリレートなどの共重合性モノマーとの共重合体が含まれる。このようなフッ素系樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライドなどの単独重合体; テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テト

10

20

30

40

50

ラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体などの共重合体が例示される。これらのフッ素系樹脂は、一種で又は二種以上組合せて使用できる。

#### 【0231】

前記フッ素系樹脂は、粒子状で使用してもよく、平均粒径は、例えば、10～5000 μm程度、好ましくは100～1000 μm程度、さらに好ましくは200～700 μm程度であってもよい。

#### 【0232】

ドリッピング防止剤の含有量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.01～10重量部程度、好ましくは0.1～5重量部程度、さらに好ましくは0.1～3重量部程度の範囲から選択できる。

#### 【0233】

##### 〔酸化防止剤〕

酸化防止剤には、例えば、フェノール系（ヒンダードフェノール類など）、アミン系、リン系、イオウ系、ヒドロキノン系、キノリン系酸化防止剤などが含まれる。

#### 【0234】

フェノール系酸化防止剤には、ヒンダードフェノール類、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、4,4'-メチレンビス（2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール）、4,4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、1,6-ヘキサンジオール-ビス〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕などのC<sub>2-10</sub>アルキレンジオール-ビス〔3-（3,5-ジ-分岐C<sub>3-6</sub>アルキル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-（3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕などのジ又はトリオキシC<sub>2-4</sub>アルキレンジオール-ビス〔3-（3,5-ジ-分岐C<sub>3-6</sub>アルキル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、グリセリントリス〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕などのC<sub>3-8</sub>アルカントリオール-ビス〔3-（3,5-ジ-分岐C<sub>3-6</sub>アルキル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕などのC<sub>4-8</sub>アルカンテトラオールテトラキス〔3-（3,5-ジ-分岐C<sub>3-6</sub>アルキル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、*n*-オクタデシル-3-（4',5'-ジ-*t*-ブチルフェノール）プロピオネート、*n*-オクタデシル-3-（4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェノール）プロピオネート、ステアリル-2-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール）プロピオネート、ジステアリル-3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2-*t*-ブチル-6-（3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル）-4-メチルフェニルアクリレート、N,N'-ヘキサメチレンビス（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシムアミド）、3,9-ビス〔2-〔3-（3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオニルオキシ〕-1,1-ジメチルエチル〕-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカン、4,4'-チオビス（3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、1,1,3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェノール）ブタンなどが含まれる。

#### 【0235】

アミン系酸化防止剤には、例えば、フェニル-1-ナフチルアミン、フェニル-2-ナフチルアミン、N,N'-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-シクロヘキシル-1,4-フェニレンジアミン、4,4'-ジ（α,α-ジメチルベンジル）ジフェニルアミンなどが含まれる。

#### 【0236】

リン系酸化防止剤には、例えば、トリイソデシルホスファイト、トリフェニルホスファイ

10

20

30

40

50

ト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル)ジトリデシルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-アミルフェニル)ホスファイト、トリス(2-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2-tert-ブチルフェニル)フェニルホスファイト、トリス[2-(1, 1-ジメチルプロピル)-フェニル]ホスファイト、トリス[2, 4-(1, 1-ジメチルプロピル)-フェニル]ホスファイト、トリス(2-シクロヘキシルフェニル)ホスファイト、トリス(2-tert-ブチル-4-フェニルフェニル)ホスファイトなどのホスファイト化合物；トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、ジフェニルビニルホスフィン、アリルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、メチルフェニル-p-アニシルホスフィン、p-アニシルジフェニルホスフィン、p-トリルジフェニルホスフィン、ジ-p-アニシルフェニルホスフィン、ジ-p-トリルフェニルホスフィン、トリ-m-アミノフェニルホスフィン、トリ-2, 4-ジメチルフェニルホスフィン、トリ-2, 4, 6-トリメチルフェニルホスフィン、トリ-o-トリルホスフィン、トリ-m-トリルホスフィン、トリ-p-トリルホスフィン、トリ-o-アニシルホスフィン、トリ-p-アニシルホスフィン、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンなどのホスフィン化合物などが含まれる。

10

## 【0237】

20

ヒドロキノン系酸化防止剤には、例えば、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンなどが含まれ、キノリン系酸化防止剤には、例えば、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンなどが含まれ、イオウ系酸化防止剤には、例えば、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートなどが含まれる。

## 【0238】

好ましい酸化防止剤には、フェノール系酸化防止剤（特に、ヒンダードフェノール類）、例えば、ポリオール-ポリ[(分岐C<sub>3-6</sub>アルキル基及びヒドロキシ基置換フェニル)プロピオネート]などが含まれる。

## 【0239】

酸化防止剤は単独で又は二種以上使用できる。酸化防止剤の含有量は、例えば、ポリアセ

30

## 【0240】

## 〔充填剤〕

本発明のポリアセタール樹脂組成物は、充填剤を含有していてもよい。充填剤（補強剤又は強化剤）には、粉粒状充填剤、繊維状充填剤、板状充填剤などが含まれる。粉粒状充填剤としては、例えば、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、カオリン、クレイ、タルクなどのケイ酸塩、アルミナ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、チタン酸カリウム、二硫化モリブデン、カーボンブラック、黒鉛、金属粉などが例示できる。繊維状充填剤には、高融点有機繊維（例えば、ビロン繊維、ポリアクリロニトリル繊維、ポリアミド繊維、アラミド繊維など）、無機繊維（ガラス繊維、アルミナ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、炭素繊維、金属繊維など）、ホイスカー（アルミナ、酸化ベリリウム、炭化ホウ素、炭化ケイ素、窒化ホウ素、窒化ケイ素などのホイスカー）などが例示できる。板状充填剤には、マイカ、ガラスフレーク、金属箔などが含まれる。

40

## 【0241】

充填剤は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。充填剤の使用量は、例えば、樹脂組成物中、1~60重量%、好ましくは3~50重量%、さらに好ましくは5~45重量%程度の範囲から選択できる。

50

## 【0242】

前記ドリップ防止剤、酸化防止剤、充填剤は、それぞれ単独で用いてもよく二種以上組み合わせて使用してもよい。

## 【0243】

なお、これらの添加剤（特に、酸化防止剤など）と、前記塩基性窒素含有化合物とを組み合わせると、熱安定性や成形加工性を大きく向上できると共に、ホルムアルデヒドの生成を大きく抑制でき、成形体の劣化を抑制できる。

## 【0244】

〔その他の添加剤〕

さらに、樹脂組成物には、着色剤（染料、無機又は有機顔料）、安定剤〔熱安定剤、耐候（光）安定剤、ホスフィン抑制剤など〕、離型剤、核剤、帯電防止剤、界面活性剤、摺動剤などを添加してもよい。

## 【0245】

特に、熱安定剤を使用することにより、ポリアセタールの熱安定性を向上させてもよい。このような熱安定剤としては、窒素含有化合物（ポリアミド、ポリβアラニン共重合体、ポリアクリルアミド、ポリウレタン、メラミン、シアノグアニジン、メラミン-ホルムアルデヒド縮合体などの塩基性窒素含有化合物など）、アルカリ又はアルカリ土類金属含有化合物〔特に、有機カルボン酸金属塩（ステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸などのリチウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩など）、金属酸化物（酸化マグネシウム、酸化カルシウムなど）、金属水酸化物（水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなど）、金属炭酸塩など〕、ゼオライト、ハイドロタルサイトなどが挙げられる。

## 【0246】

特に、アルカリ又はアルカリ土類金属含有化合物（特にマグネシウム化合物やカルシウム化合物などのアルカリ土類金属含有化合物）、ゼオライト、ハイドロタルサイトなどが好ましい。

## 【0247】

前記ゼオライトとしては、特に制限されないが、H型やNH<sub>4</sub>型以外のゼオライト、例えば、特開平7-62142号公報に記載されているゼオライト〔最小単位セルがアルカリ及び／又はアルカリ土類金属の結晶性アルミノケイ酸塩であるゼオライト（A型、X型、Y型、L型、β型及びZSM型ゼオライト、モルデン沸石型ゼオライト；チャバザイト、モルデン沸石、ホージャサイトなどの天然ゼオライトなど）など〕などが使用できる。

## 【0248】

なお、A型ゼオライトは、「ゼオラムシリーズ（A-3、A-4、A-5）」、「ゼオスターシリーズ（KA-100P、NA-100P、CA-100P）」などとして、また、X型ゼオライトは、「ゼオラムシリーズ（F-9）」、「ゼオスターシリーズ（NX-100P）」などとして、Y型ゼオライトは、「HSZシリーズ（320NAA）」などとして東ソー（株）から入手可能である。

## 【0249】

また、ハイドロタルサイトとしては、特開昭60-1241号公報及び特開平9-59475号公報などに記載されているハイドロタルサイト類、例えば、下記式で表されるハイドロタルサイト化合物などが使用できる。

## 【0250】

$[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-}$   
 （式中、M<sup>2+</sup>はMg<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>などの二価金属イオンを示し、M<sup>3+</sup>はAl<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>などの三価金属イオンを示す。A<sup>n-</sup>はCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、OH<sup>-</sup>、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>などのn価（特に1価又は2価）のアニオンを示す。xは、0 < x < 0.5であり、mは、0 ≤ m < 1である。）

なお、ハイドロタルサイトは、「DHT-4A」、「DHT-4A-2」、「アルカマイザー」などとして協和化学工業（株）から入手可能である。

## 【0251】

10

20

30

40

50

このような熱安定剤の使用量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.01～20重量部、好ましくは0.1～15重量部（例えば、1～10重量部）程度である。

【0252】

前記添加剤やその他の添加剤は、一種で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0253】

なお、本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、各種ポリマー〔例えば、アクリル系樹脂（ポリメチルメタクリレートなどの $C_{1-10}$ アルキル（メタ）アクリレートの単独又は共重合体）、アイオノマー、ポリアルキレングリコール、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、アクリル系エラストマー、ウレタン系エラストマーなど〕を添加してもよい。

【0254】

〔製造方法〕

本発明のポリアセタール樹脂組成物は、粉粒状混合物や熔融混合物であってもよく、ポリアセタール樹脂と、難燃剤と、難燃助剤と、必要により他の成分とを慣用の方法で混合することにより調製できる。例えば、（1）各成分を混合して、一軸又は二軸の押出機により混練して押出してペレットを調製した後、成形する方法、（2）一旦組成の異なるペレット（マスターバッチ）を調製し、そのペレットを所定量混合（希釈）して成形に供し、所定の組成の成形品を得る方法、（3）ポリアセタール樹脂のペレットに難燃剤を散布などにより付着させた後、成形し、所定の組成の成形品を得る方法などが採用できる。

【0255】

前記マスターバッチの調製においては、ポリアセタール樹脂及び芳香環含有樹脂（前記芳香環含有樹脂など）から選択された少なくとも1種の樹脂成分と、難燃剤及び難燃助剤から選択された少なくとも1種の成分（特に双方の成分）とで構成されたマスターバッチを調製し、ポリアセタール樹脂と熔融混合することにより樹脂組成物を混合してもよい。

【0256】

また、成形品に用いられる組成物の調製において、基体であるポリアセタール樹脂の粉粒体（例えば、ポリアセタール樹脂の一部又は全部を粉砕した粉粒体）と他の成分（難燃剤など）を混合して熔融混練すると、添加物の分散を向上させるのに有利である。

【0257】

本発明の樹脂組成物は、慣用の成形方法、例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、真空成形、発泡成形、回転成形、ガスインジェクションモールドイングなどの方法で、種々の成形体を成形するのに有用である。

【0258】

本発明の成形体は、難燃性が要求される種々の用途、例えば、自動車分野や電気・電子分野の機構部品（能動部品や受動部品や電線ケーブル部材など）、建材・配管分野、日用品（生活）・化粧品分野、及び医用分野（医療・治療分野）の部品・部材として好適に使用される。本発明の成形体は、通常、電気・電子部品、機械機構部品、自動車部品などに利用できる。

【0259】

より具体的には、自動車分野の機構部品としては、ノブ、レバーなどの自動車部品、インナーハンドル、フューエルトランクオープナー、シートベルトバックル、アシストラップ、各種スイッチ、ノブ、レバー、クリップなどの内装部品、メーターやコネクタなどの電気系統部品、オーディオ機器やカーナビゲーション機器などの車載電気・電子部品、ウインドウレギュレーターのキャリアプレートに代表される金属と接触する部品、ドアロックアクチュエーター部品、ミラー部品、ワイパーモーターシステム部品、燃料系統の部品などが例示できる。

【0260】

電気・電子分野の機構部品としては、オーディオ機器、VTR（ビデオテープレコーダー）、8mmビデオ、ビデオカメラなどのビデオ機器、又はコピー機、ファクシミリ、ワー

ドプロセッサ、コンピュータなどのOA（オフィスオートメーション）機器、更にはモーター、発条などの駆動力で作動する玩具、電話機、コンピュータなどに付属するキーボードなどで使用される部品が例示できる。具体的には、シャーシ（基盤）、ギヤー、レバー、カム、プーリー、軸受けなどが挙げられる。さらに、少なくとも一部がポリアセタール樹脂成形品で構成された光及び磁気メディア部品（例えば、金属薄膜型磁気テープカセット、磁気ディスクカートリッジ、光磁気ディスクカートリッジなど）、更に詳しくは、音楽用メタルテープカセット、デジタルオーディオテープカセット、8mmビデオテープカセット、フロッピー（登録商標）ディスクカートリッジ、ミニディスクカートリッジなどにも適用可能である。

#### 【0261】

さらに、本発明のポリアセタール樹脂成形品は、照明器具、建具、配管、コック、蛇口、トイレ周辺機器部品などの建材・配管部品、一般的な容器、広範な生活関係部品に好適に使用される。

#### 【0262】

##### 【発明の効果】

本発明では、（次）亜リン酸塩及びリン化合物から選択された少なくとも1種で構成された難燃剤と、芳香族化合物及び塩基性窒素含有化合物から選択された少なくとも1種の難燃助剤とを組み合わせるので、添加量が少量であっても、ポリアセタール樹脂を高度に難燃化できるのみならず、樹脂の特性を低下させることなくポリアセタール樹脂の着色が可能である。

#### 【0263】

##### 【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

#### 【0264】

実施例1～37及び比較例1～8

##### （樹脂組成物の調製）

ポリアセタール樹脂に、下記成分を表に示す割合で混合し、ラボプラストミル〔東洋精機（株）製〕を用いて190℃で5分間混練し樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を圧縮成形し、燃焼試験用の成形品（120×13×3mm）を作製し、成形品の目視観察により着色性と燃焼性を評価した。

#### 【0265】

##### （着色性）

圧縮成形した成形品を目視観察し、難燃剤及び／又は難燃助剤の色相への影響を判断して、下記の指標により着色性を評価した。

#### 【0266】

- A：難燃剤及び／又は難燃助剤の影響が僅かであり着色が可能である
- B：難燃剤及び／又は難燃助剤の影響があるが着色が可能である
- C：難燃剤及び／又は難燃助剤の影響が顕著であり着色が不可能である。

#### 【0267】

##### （燃焼性評価）

燃焼試験用の成形品をスタンドにクランプで水平に固定し、成形品の未固定側の端部（自由端部）の下から10秒間接炎して離した。炎を離してから燃焼が終わるまでの時間を測定し、下記の指標で難燃性を評価した。

#### 【0268】

- A：燃焼時間が10秒未満の自消性成形品
- B：燃焼時間が10秒以上の自消性成形品
- C：クランプ保持部まで燃焼した非自消性成形品。

#### 【0269】

また、燃焼性評価時に樹脂の滴下（ドリッピング）を観察し、滴下の有無を評価した。

10

20

30

40

50

## 【0270】

実施例及び比較例では以下のポリアセタール系樹脂、難燃剤などを使用した。

## 【0271】

## 〔ポリアセタール樹脂A〕

A-1: ポリアセタールコポリマー〔ジュラコン、メルトインデックス=9.0g/10分、ポリプラスチックス(株)製〕

A-2: ポリアセタールホモポリマー〔デルリン500P、米国デュポン(株)製〕

A-3: ポリアセタール樹脂〔ジュラコンGB25: ガラスビーズ25%充填材、ポリプラスチックス(株)製〕。

## 【0272】

## 〔リン含有化合物B〕

B-1: 次亜リン酸カルシウム

B-2: 亜リン酸アルミニウム

B-3: 次亜リン酸カルシウム(B-1)とポリアセタール樹脂(A-1)から押出調製した(B-1)/(A-1)=30/70(重量比)のマスターバッチペレット。

## 【0273】

## 〔芳香族化合物C〕

C-1: ノボラック樹脂〔スミライトレジンPR53647、住友デュレズ(株)製〕

C-2: フェノールアラールキル樹脂〔ミレックスXL-LL、三井化学(株)製〕

C-3: ポリビニルフェノール〔マルカリンカーS1P、丸善石油化学(株)製〕

C-4: アミノトリアジンノボラック樹脂〔フェノライトKA-7054、大日本インキ化学工業(株)製〕

C-5: 1, 3, 5-トリス〔2-(4-ヒドロキシフェニル)プロピル〕ベンゼン(トリスTC、三井化学(株)製)

C-6: 4, 4'-ジ(α, α'-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン

C-7: ビスフェノールA型エポキシ樹脂〔エピコート1004K、油化シェルエポキシ(株)製〕

C-8: ポリ2, 6-ジメチルフェニレンオキサイド〔分級粉体: 平均粒子径30μm〕

C-9: ビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂〔分級粉体: 平均粒子径30μm〕

。

## 【0274】

## 〔窒素含有化合物D〕

D-1: メラミン

D-2: メラミンシアヌレート〔メラミン/イソシアヌル酸(3/1モル)塩〕

D-3: メラミンシアヌレート〔MC610、日産化学工業(株)製〕

D-4: メレム〔日産化学工業(株)製〕

D-5: 2, 4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダジリル-1')-エチル-s-トリアジン〔キュアゾール2MZ-A、四国化成工業(株)製〕

D-6: CTU-グアナミン〔味の素ファインテクノ(株)製〕

D-7: ビウレア

D-8: アセチレン尿素

D-9: アラントイン〔川研ファインケミカル(株)製〕

D-10: シアノグアニジン

D-11: アジピン酸ジヒドラジド〔大塚化学(株)製〕。

## 【0275】

## 〔リン含有化合物E〕

E-1: 赤リン〔ノーバエクセルF5、磷化学工業(株)製〕

E-2: 赤リン〔ノーバエクセル140、磷化学工業(株)製〕

E-3: ポリリン酸アンモニウム〔テラージュC60、チッソ(株)製〕

E-4: エチルメチルホスフィン酸アルミニウム



〔無機系難燃剤 F〕

F-1: 水酸化マグネシウム

F-2: ホウ酸亜鉛〔Fire Brake ZB、USボラックス社製〕

F-3: 無水リン酸-水素カルシウム〔太平化学産業(株)製〕

〔酸化防止剤 G〕

G-1: トリエチレングリコールビス〔3-(*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕〔イルガノックス245、チバガイギー(株)製〕。

〔0276〕

〔熱安定剤 H〕

H-1: ゼオライト〔ゼオラムA-3、東ソー(株)製〕

10

H-2: ハイドロタルサイト〔DHT-4A、協和化学工業(株)製〕

H-3: 酸化マグネシウム

H-4: 12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム

H-5: ステアリン酸リチウム。

〔0277〕

〔ドリップング防止剤 I〕

I-1: ポリテトラフルオロエチレン。

〔0278〕

結果を表1～4に示す。

〔0279〕

20

〔表1〕

表 1

	実施例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ポリアセタール樹脂 A (重量部)	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100
(次) 亜リン酸塩 B (重量部)	B-1 13	B-1 13	B-1 13	B-1 13	B-1 13	B-1 8	B-1 13	B-1 13	B-1 15	B-1 15	B-1 13	B-1 13
芳香族化合物 C (重量部)	C-1 13	C-2 13	C-3 13	C-4 13	C-4 8	C-1 8	C-1 13	C-1 13	—	—	C-1 13	C-1 13
窒素含有化合物 D (重量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	D-1 40	D-2 40	D-1 7	D-2 7
リン含有化合物 E (重量部)	—	—	—	—	—	E-1 5	—	—	—	—	—	—
他の難燃助剤 F (重量部)	—	—	—	—	—	—	F-1 7	F-2 7	—	—	—	—
酸化防止剤 G (重量部)	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5
熱安定剤 H (重量部)	—	H-1 7	H-2 7	H-3 7	H-4 1	H-5 1	—	—	—	—	H-4 0.5	H-5 0.5
ドリップング防止剤 I (重量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	I-1 0.7	I-1 0.7
着色性	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A
燃焼性	B	B	B	B	B	A	B	B	A	A	A	A
ドリップング	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無

【0280】

【表2】

10

20

30

40

表 2

	実施例											
	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8	1 9	2 0	2 1	2 2	2 3	2 4
ポリアセタール樹脂 A (重量部)	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100
(次) 亜リン酸塩 B (重量部)	B-1 13	B-1 13	B-1 13	B-1 13	B-1 13	B-1 13	B-1 13	B-1 13	B-1 13	B-1 10	B-1 10	B-1 10
芳香族化合物 C (重量部)	C-1 13	C-1 13	C-1 13	C-1 13	C-1 13	C-1 13	C-1 13	C-1 13	C-1 13	C-1 13	C-1 15	C-1 15
窒素含有化合物 D (重量部)	D-3 7	D-4 7	D-5 7	D-6 7	D-7 7	D-8 7	D-9 7	D- 10 7	D- 11 7	D-6 7	D-6 10	D-6 10
リン含有化合物 E (重量部)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	E-2 3	E-3 15	E-4 15
他の難燃助剤 F (重量部)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
酸化防止剤 G (重量部)	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5
熱安定剤 H (重量部)	H-2 7	H-2 7	H-2 7	-	-	-	-	-	-	H-2 7	H-2 7	H-2 7
ドリップング防止剤 I (重量部)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
着色性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A
燃焼性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
ドリップング	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無

【 0 2 8 1 】

【 表 3 】

表 3

実施例														
	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	
ポリアセタール樹脂 A (重量部)	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-2 100	A-3 100	
(次) 亜リン酸塩 B (重量部)	B-2 13	B-3 70	B-3 70	B-3 70	B-1 13	B-1 13	B-1 13	B-1 13	B-1 10	B-1 10	B-2 13	B-1 13	B-1 13	
芳香族化合物 C (重量部)	C-1 13	C-1 20	C-2 20	C-3 20	C-4 13	C-5 13	C-6 13	C-7 13	C-8 13	C-9 13	C-1 13	C-1 13	C-1 13	
窒素含有化合物 D (重量部)	D-6 7	D-6 10	D-6 10	D-6 10	D-6 7	D-6 7	D-6 7	D-6 7	D-6 7	D-6 7	D-6 7	D-6 7	D-6 7	
リン含有化合物 E (重量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	E-1 3	E-1 3	—	—	—	
他の難燃助剤 F (重量部)	—	F-1 10	F-2 10	F-3 10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
酸化防止剤 G (重量部)	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	
熱安定剤 H (重量部)	H-2 7	—	—	—	H-1 7	H-1 7	H-1 7	H-2 7	H-5 1	H-5 1	H-2 7	H-2 7	H-2 7	
ドリップング防止剤 I (重量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
着色性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
燃焼性	B	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	A	A	
ドリップング	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	

【 0 2 8 2 】

【 表 4 】

10

20

30

40

表 4

	比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
ポリアセタール樹脂 A (重量部)	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-2 100	A-3 100
(次) 亜リン酸塩 B (重量部)	—	B-1 13	—	—	—	—	—	—
芳香族化合物 C (重量部)	—	—	C-3 13	—	C-1 13	C-1 13	C-1 13	C-1 13
窒素含有化合物 D (重量部)	—	—	—	D-1 40	D-1 7	D-6 7	D-6 7	D-6 7
リン含有化合物 E (重量部)	—	—	—	—	—	E-1 3	—	—
他の難燃助剤 F (重量部)	—	—	—	—	—	—	—	—
酸化防止剤 G (重量部)	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5	G-1 0.5
熱安定剤 H (重量部)	—	—	—	—	H-4 0.5	H-2 7	H-2 7	H-2 7
ドリップング防止剤 I (重量部)	—	—	—	—	I-1 0.7	—	—	—
着色性	A	A	B	A	B	C	B	B
燃焼性	C	C	C	C	C	B	C	C
ドリップング	有	有	有	無	有	無	有	有

【 0 2 8 3 】

表より明らかなように、比較例に比べて、実施例の樹脂組成物は、着色可能であり且つ難燃性が高い。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**